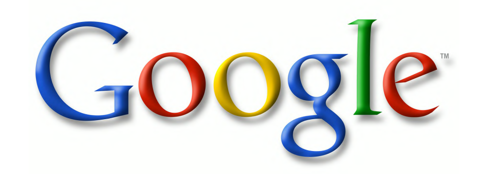




Physikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review — Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan
für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete
der Chemie und Physik

in Verbindung mit

herausgegeben von

Professor Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga
Generalreferent für Russland

M. G. Levi-Pisa
Generalreferent für Italien

C. Marie-Paris
Generalreferent für Frankreich

J. Livingston R. Morgan-New-York
Generalreferent für Amerika

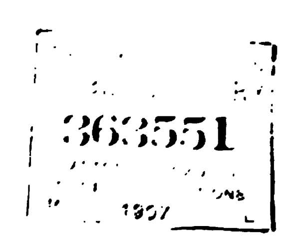
F. S. Spiers-London
Generalreferent für England

Dritter Band
1906

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
Place de la Sorbonne 3

LONDON W. C.
WILLIAMS & NORGATE
14 Henrietta Street



Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 1. Januar 1906. No. 1.

Physik.

1. Voller, A. — *„Die Eigenschaften geringer Radiummengen.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 409–411, 1905.

Die gegenwärtige Mitteilung wendet sich gegen eine kürzlich erschienene Arbeit von A. S. Eve (Ref. No. 1324) über denselben Gegenstand, welche im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen der Untersuchungen des Verfs. keine Abhängigkeit der Strahlungsdauer von Radiumbromid von der Menge und der Art der Verteilung nachgewiesen hat. Verf. gibt zwar das Bestehen mehrerer kleiner Fehlerquellen bei seiner ursprünglichen Anordnung zu; er kann aber besonders mit Hinweis auf neue, mit verbesserten Apparaten erhaltene Resultate zeigen, dass die von ihm beobachtete Erscheinung der zeitlichen Abnahme der Strahlungsintensität nach wie vor besteht und dass die Versuchsanordnung von Herrn Eve an dem Fehler leidet, dass sich infolge des Einschliessens des Präparats in ein Gefäss eine ausserordentliche Menge von Emanation anhäufen wird, die die Angaben des Elektroskops wesentlich beeinflusst. Was demnach Herr Eve beobachtete, war nicht die reine Radiumstrahlung, sondern gleichzeitig die durch die Emanation induzierte Strahlung, während bei den Versuchen des Verfs. die Emanation stets frei entweichen konnte. Nimmt man an, dass der eine gewisse Radiummenge umgebende geschlossene Luftraum mit Emanation gesättigt werden kann, und dass die Neubildung von Emanation, d. h. der Zerfall des Radiums dann nur in dem Masse stattfindet, als sich die vorhandene weiter zersetzt, so wird ein Gleichgewichtszustand im Innern des Raumes und damit eine stationäre Radioaktivität resultieren, wie sie in der Tat von Herrn Eve beobachtet worden ist.

Gegenüber den Bemerkungen von Herrn Rutherford, nach welchen die beobachtete Abnahme der Strahlungsintensität auf ein langsames Entweichen des Präparats in die Luft zurückgeführt werden sollte, hält Verf. seine Ansicht aufrecht, dass eine schnelle Selbstzersetzung der äussersten Oberflächenschichten, resp. die langsamere Zersetzung der tieferen Schichten einer in freier Luft befindlichen, fein verteilten Radiummenge, die eine Verkürzung der Lebensdauer sehr dünn geschichteter Mengen zur Folge haben muss, die wahrscheinlichere Deutung der Versuchsergebnisse sei. Dies stimmt überein mit der Erfahrung, dass es äusserst schwer ist, Radiumniederschläge mechanisch von Plattenoberflächen zu entfernen, die sich in dieser Beziehung wie die bekannten adsorbierten Gas- oder Flüssigkeitshäutchen auf festen Körpern verhalten. A. Becker.

2. Giesel, F. — *„Über das Vorkommen von Radium und radioaktiven Edelerden in Fangoschlamm und in Ackererde von Capri.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 205–206, 1905.

Obwohl die Aktivität von Fango und Erde aus Capri im Vergleich mit Pechblende eine sehr geringe ist, ist es dem Verf. gelungen, nach dem für die Uranerze üblichen Verfahren auch hieraus stark radioaktive Substanzen abzuscheiden, die, zum grössten Teil mit Baryumkarbonat vermischt, nach einigen Wochen der Gewinnung ein Maximum der Elektrizitäts-

zerstreuung bis zu 19200 Volt pro Stunde im Elster-Geitelschen Apparat ergaben, während die Ausgangsprodukte nur eine Aktivität von 30 Volt, immer bezogen auf 125 g Substanz, besassen. A. Becker.

3. **Muñoz del Castillo**, José und **Retamal Martin**, José. — „*Minerales radioactivos del Espinar [San Rafael]*.“ (Radioaktive Mineralien von Espinar-San Rafael.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., t. III, p. 82 bis 84. Madrid. 1905.

Die in Espinar vorkommenden uranhaltigen Mineralien (Tröggerit, Zeunerit, Uranoker (?), Chalkolith (?) und andere) sind radioaktiv.

Werner Mecklenburg.

4. **Muñoz del Castillo**, José. — „*Estudios sobre la radioactividad de las aguas minero-medicinales de España*.“ (Über die Radioaktivität der spanischen Mineral- und Medizinalquellen.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., t. III, p. 147—149. Madrid. 1905.

Werner Mecklenburg.

5. **Muñoz del Castillo**, José. — „*Manantiales frios radioactivos de las sierras de Guadarrama*.“ (Kalte radioaktive Gewässer der Guadarramakette.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., t. III, p. 114—118. Madrid. 1905. Werner Mecklenburg.

6. **Muñoz del Castillo**, José. — „*Más sobre la mina (Antigua Pilar) radioactiva de Colmenarejo*.“ (Weiteres über die radioaktive Mine [Antigua Pilar] von Colmenarejo.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., t. III, p. 123—125. Madrid. 1905. Werner Mecklenburg.

7. **Muñoz del Castillo**, José. — „*Más sobre la emanación de los minerales uraniferos de Colmenar Viejo: estaciones radio-medicinales*.“ (Weiteres über die Emanation der uranhaltigen Mineralien von Colmenar Viejo: Radio-medizinische Stationen.) Rev. de la R. Acad. de Cienc., t. II, p. 721—724. Madrid. 1905. Werner Mecklenburg.

8. **Voege**, W. — „*Über den Einfluss fremder Ionen auf die Funkenentladung*.“ Physik. ZS., Bd. 6, p. 273—276. 1905.

Der Verf. untersucht den Einfluss, den fremde Elektrizitätsträger auf die elektrische Schlagweite zwischen Spitzen ausüben. Wird eine Bunsenflamme in die Nähe der Kathode einer Funkenstrecke gebracht, so wird der Funkenübergang erleichtert, während er bei Annäherung der Flamme an die Anode in bedeutend höherem Grade erschwert wird. Diese Beobachtung führt in Verbindung mit änlichen Resultaten, die die Verwendung einer Nernstlampe oder eines glühenden Platindrahts an Stelle der Bunsenflamme gibt, zu der Vorstellung, dass fremde Träger den Funkenübergang nicht merklich beeinflussen, wenn sie in die Nähe einer gleichnamigen Elektrode gebracht werden, dass dagegen negative Träger an der Anode den Übergang erschweren, positive an der Kathode ihn aber erleichtern. Hiermit stimmen noch einige andere Beobachtungen überein, die über Funkenstrecken mit zugespitzten Elektroden angestellt werden.

A. Becker.

9. **Wehnelt**, A. — „*On the Discharge of Negative Ions by Glowing Metallic Oxides, and Allied Phenomena*.“ Phil. Mag (6), 10, p. 80 to 90. 1905.

The paper contains a short account of the author's results published in detail elsewhere (Sitzungsber. d. phys.-med. Soc., Erlangen, p. 150 bis 158, 1903; Ann. d. Phys., XIV, p. 425—468, 1904; Verhandl. d. Dtsch.

Phys. Gesellsch., V, p. 255—258, 423—426, 1903). The subjects dealt with comprise:

1. The emission of Negative Ions by glowing metallic oxides at atmospheric pressure.
2. The emission of Negative Ions by glowing metallic oxides at low pressures.
3. Glowing metallic oxides as cathodes in discharge tubes. The connexion between cathode drop and current.
4. Applications of glowing metallic oxide cathodes in the construction of discharge tubes. Use of such discharge tubes as a rectifier for low-voltage (110—220 volt) alternating currents.

W. W. Taylor.

10. Dorn, E. — *„Heliumröhren als Indikatoren für elektrische Wellen."* Ann. d. Phys., Bd. **16**, p. 784—788, 1905.

Verf. teilt seine Erfahrungen mit, die er mit He-Röhren zum Nachweis elektrischer Schwingungen gemacht hat. Diese Röhren übertreffen an Empfindlichkeit ausgesuchte „Warburgröhren"; insbesondere ist die Helligkeit so stark, dass man gut bei gedämpftem Tageslicht arbeiten kann. Sie fanden in verschiedener Form Verwendung, namentlich beim Gebrauch der Drudeschen Apparate für elektrische Wellen in Luft und Flüssigkeiten und für Schwingungsdauer und Selbstinduktion von Drahtspulen. Die Versuche von Hertz mit Oscillator und kreisförmigem Resonator, sowie die von Seibt über Resonanz von Drahtspulen lassen sich mit He-Röhren in der Plückerschen Form im verdunkelten Hörsaal einem grossen Zuhörerkreise sichtbar machen.

Zylindrische Röhren aus ziemlich dünnem Glase mit einer Elektrode erwiesen sich als die empfindlichsten; sie können in dieser Form vielseitige Verwendung finden. Mit Vorteil konnten sie z. B. für eine Modifikation der Winkelmannschen Methode zur Ermittelung der Dielektrizitätskonstanten an Stelle einer kleinen Funkenstrecke als Indikator benutzt werden und ergaben ein weit günstigeres Ergebnis, als bei Verwendung letzterer oder der ursprünglichen Winkelmannschen Methode mit Induktorium und Telephon erzielt werden konnte.

Rudolf Schmidt.

11. Schaefer, Cl. — *„Lichtelektrische Versuche an Elektrolytoberflächen"* Physik. ZS., Bd. 6, p. 265—267, 1905.

Seit Lenards Untersuchungen ist bekannt, dass die entladende Wirkung ultravioletten Lichts auf negativ geladene Metallflächen, die zuerst von Hallwachs — und nicht von Hertz, wie Verf. sagt — beobachtet wurde, auf die durch die Bestrahlung herbeigeführte Emission von Kathodenstrahlen zurückzuführen ist. Darnach musste es wahrscheinlich sein, dass alle bestrahlten Körper, die im Vakuum Kathodenstrahlen emittieren, auch in Luft lichtelektrisch empfindlich sein und dass umgekehrt alle lichtelektrisch empfindlichen Körper im Vakuum Kathodenstrahlen emittieren werden. Der Verf. will so untersuchen, ob bestrahlte Elektrolyte in Luft wirksam wären, da schon durch Bose eine Kathodenstrahlenemission an ihnen im Vakuum nachgewiesen ist. Die Versuche, bei denen die Elektrolyte konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluoreszein, Fuchsin u. a. m. in einer kleinen Schale mittelst einer Zambonischen Säule geladen und dann mit der Bogenlampe bestrahlt wurden, liessen keine merkliche Zerstreuung am benutzten Exnerschen Elektroskop erkennen. Es wird daraus geschlossen, dass sämtliche untersuchten Elektrolyte den lichtelektrischen Effekt nicht merklich zeigen.

Es ist nutzlos, auf die Vorstellungen einzugehen, mit denen der Verf. sein negatives Resultat zu erklären versucht, ohne mit den Boseschen Beobachtungen in Widerspruch zu kommen, da die neu behandelte Frage schon längst von anderen Beobachtern wie Stoletow, Hallwachs, G. C. Schmidt u. a. übereinstimmend in dem Sinne gelöst ist, dass die Elektrolyte zum grossen Teil lichtelektrisch sehr merklich wirksam sind. Das neue Resultat muss demnach, falls es nicht auf ungenügende Empfindlichkeit der Messinstrumente zurückzuführen ist, die Folge eines Irrtums sein. A. Becker.

12. Hallwachs, W. — *„Zu einer lichtelektrischen Arbeit des Herrn C. Schaefer.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 376—377, 1905.

Der Verf. wendet sich gegen eine vor kurzem veröffentlichte und im vorsteh. Ref. besprochene Arbeit von C. Schaefer, welche lichtelektrische Versuche an Elektrolytoberflächen mit negativem Resultat enthielt. Er weist auf die ältere Literatur hin, nach welcher die Frage als gelöst zu betrachten ist, und stellt wiederholt gegenüber einer Äusserung von C. Schaefer fest, dass nicht Hertz, sondern ihm die Priorität bezüglich des Nachweises der lichtelektrischen Wirkung gebühre. Auf diese Punkte hat auch Ref. gelegentlich der erwähnten Besprechung schon hingewiesen.

A. Becker.

13. Tereschin, S. — *„Die Wärmeabgabe glühender Fäden und die Lorenzsche Formel.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 217—219, 1905.

Veranlasst durch eine in derselben Zeitschrift veröffentlichte und auch von uns kürzlich besprochene Arbeit von L. W. Hartmann, teilt der Verf. einige Resultate seiner vor Jahren in Russland erschienenen Arbeiten über denselben Gegenstand mit. Darnach lässt sich der gesamte Wärmeverlust glühender Fäden infolge von Strahlung, Leitung und Konvektion durch die einfache Formel

$$Q = \Omega e^{\nu T} (T^4 - T_0^4) + W (T - T_0)^{5/4}$$

ausdrücken, worin sich der erste Summand auf die Strahlung bezieht, während der zweite, von L. Lorenz angegebene, die Wärmeabgabe durch Leitung und Konvektion zusammenfasst. T bedeutet die absolute Temperatur der strahlenden Oberfläche, T_0 diejenige der Umgebung; Ω, W und ν sind Konstanten, die zum Teil nur von der Beschaffenheit und Natur der strahlenden Oberfläche abhängen. Da ν für den schwarzen Körper Null und auch z. B. für Platin sehr nahe Null ist, so gibt praktisch die einfachere Formel

$$Q = A (T^4 - T_0^4) + B (T - T_0)^{5/4}$$

eine genügend gute Übereinstimmung mit der Beobachtung, wie der Verf. an eigenen Beobachtungen für die Temperaturen 206 bis 736 ° C und an den Resultaten von Ericsson für die Temperaturen 100 bis 1600 ° C zeigt. Es findet sich ferner, dass auch die Beobachtungen von Hartmann innerhalb 1000 und 1700 ° abs. sich vorzüglich der gegebenen Formel anpassen, während von 1700 bis 1900 ° abs. eine schlechtere Übereinstimmung besteht, die wohl durch eine Veränderung der Platinoberfläche gedeutet werden könnte. A. Becker.

14. Dieterici, C. — *„Über die Flüssigkeitswärme des Wassers und das mechanische Wärmeäquivalent.“* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 593—620, 1905.

Die vorliegende umfangreiche Untersuchung gibt eine endgültige Lösung der für die Kalorimetrie so wichtigen Frage der Abhängigkeit der

spezifischen Wärme des Wassers von der Temperatur in den Grenzen von 0° bis 300° C. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Wasser in ein Quarzrohr eingeschmolzen, auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und in ein Bunsensches Eiskalorimeter fallen gelassen wurde; die Gefässwärme bestimmte ein Parallelversuch mit leerem Quarzrohr. Die Erhitzung der Versuchsrohre — es wurden solche verschiedenen Volumens und verschiedener Wandstärke benutzt — geschah in elektrisch geheizten Thermostaten, die Temperaturbestimmung mittelst Quecksilberthermometer, weil dieses die Mitteltemperatur des Versuchsrohrs sicherer gibt, als ein anfangs verwendetes Platinthermometer, welches geringen Temperaturschwankungen momentan folgt.

Die ersten Hauptversuche beziehen sich auf die Bestimmung derjenigen Hg-Menge, welche die mittlere 100°- bis 0°-Kalorie — die Bunsensche — im Kalorimeter zum Einsaugen bringt. Diese Menge ergab sich zu 15,491 mg Hg. Die weiteren Versuche dehnen sich auf Temperaturen bis zu 300° C. aus. Dividiert man die in ihnen erhaltenen Mittelzahlen der eingesaugten Hg-Mengen durch 15,491, so ergeben sich die mittleren spezifischen Wärmen c_m zwischen 0° und t°. Die Kurve, welche c_m als Funktion von t darstellt, zeigt ein Minimum von c_m bei 37,5°; sie wird in dem Bereiche von 35° bis 300° durch die empirische Gleichung

$$c_m = 0,99827 - 0,000\,051\,84 \cdot t + 0,000\,6912 \cdot t^2$$

genügend genau wiedergegeben. Die entsprechende Gleichung für die „wahre" spezifische Wärme

$$c_t = 0,99\,827 - 0,000\,103\,68 \cdot t + 0,000\,002\,073\,6 \cdot t^2$$

gibt bei $t = 25°$ einen minimalen Wert $c_t = 0,9970$ und gilt für das Intervall von 25° bis 300°. In folgender Tabelle seien die nach diesen Gleichungen berechneten Werte von c_m und c_t aufgeführt; die Werte von 0° bis 25° resp. 35° sind durch ein graphisches Interpolationsverfahren gewonnen.

t	c_m	c_t	t	c_m	c_t
0	1,0075	1,0075	90	0,9992	1,0057
5	1,0057	1,0037	100	1,0000	1,0086
10	1,0040	1,0008	120	1,0020	1,0157
15	1,0025	0,9987	140	1,0046	1,0244
20	1,0010	0,9974	160	1,0077	1,0348
25	0,9996	0,9970	180	1,0113	1,0468
30	0,9984	0,9971	200	1,0155	1,0605
35	0,9975	0,9972	220	1,0203	1,0758
40	0,9973	0,9974	240	1,0256	1,0928
50	0,9974	0,9983	260	1,0315	1,1115
60	0,9976	0,9995	280	1,0380	1,1318
70	0,9980	1,0012	300	1,0449	1,1538
80	0,9985	1,0032			

Da der früher vom Verf. bestimmte, der Bunsenschen Kalorie entsprechende Wert des mechanischen Wärmeäquivalents mit den vorliegenden Ergebnissen nicht zu vereinen ist, wurde diese Bestimmung nochmals durchgeführt. Die definiten Versuche mit ganz schwachen Strömen von 0,046 und 0,069 Amp., mit einem Vergleichswiderstand von 50 Ohm und einem

Heizwiderstand von 40 Ohm ergeben, dass derjenigen Kalorie, welche im Kalorimeter 15.491 mg Hg zum Einsaugen bringt, das mechanische Äquivalent 419,25 · 10^9 Erg. entspricht.

Im letzten Abschnitt vergleicht Verf. die von ihm gewonnenen Resultate mit denen anderer Forscher. Es wird übereinstimmend gefunden und ist daher als sicher anzunehmen, dass das Minimum von c_t in der Nähe von 30° C. liegt, und dass die Temperatur, bei der die „Kalorie" gleich der Bunsenschen wird, zwischen 10° und 13° festzusetzen ist.

Rudolf Schmidt.

15. Cotton, A. et **Mouton,** H. — *„Sur la biréfringence magnétique. Nouveaux liquides actifs."* C. R., t. 141, p. 349—351, 1905.

Le mélange de solution diluées d'azotate de calcium et de carbonate de sodium retient en suspension du carbonate de change à l'état de cristaux très petits; ce liquide quoique ne contenant pas de fer présente la biréfringence magnétique.

L'apparition de cette biréfringence paraît être reliée à la grosseur des particules en suspension: elle ne s'observe que si cette grosseur est comprise entre certaines limites.

Cette influence de la grosseur des grains se manifeste nettement dans les solutions colloïdales d'hydrate ferrique. Le fer en solution colloïdale obtenu par le procédé de Bredig possède également une biréfringence positive faible dont la loi de variation en fonction du champ est différente de celle obtenue avec l'hydrate colloïdal. C. Marie.

16. Pearce, F. — *„Über die optischen Erscheinungen der Kristalle im konvergenten polarisierten Lichte."* ZS. f. Krystallog., Bd. 41, p. 113—133, 1905. D'Ans.

Stöchiometrie.

17. de Boissoudu, J. — *„Les gaz monoatomiques, le Mercure, le Thallium, le Plomb et l'Or dans la Classification périodique des éléments."* Rev. gén. d. Sc., t. 16, p. 728—734, 1905.

L'auteur discute la place d'un certain nombre d'éléments mercure, or, thallium, plomb et particulièrement des nouveaux gaz de l'air, hélium, crypton, xénon. Les conclusions générales sont les suivantes:

En considérant dans chaque corps simple les caractères essentiels qui définissent l'espèce, et en mettant en regard les espèces caractérisées par les divers atomes, il est facile de se rendre compte qu'il n'y a pas entre elles égalité absolue que toutes n'ont pas atteint le même degré d'évolution. Les gaz monoatomiques, en particulier, semblent s'être arrétés à la première étape; ils représentent suivant l'idée de Lyell, des formes stables, „persistantes", ayant échappé presque entièrement à l'évolution et au progrès; ils occupent, parmi les espèces chimiques, à peu près le même sang que les êtres unicellulaires parmi les espèces organisées; leur série se place à l'extrémité et pour ainsi dire à l'origine du monde minéral.

Toutefois cette série, si nettement délimitée, ne parait pas absolument isolée des séries voisines. Tout parte à croire qu'elle se termine par un élément plus dense, moins volatil, moins exceptionnel à tous égards, et répondant, comme tous les corps à grand poids atomique, à un état d'évolution plus avancé. Cet élément ne serait autre que le mercure. Par là pourraient s'expliquer, dans une certaine mesure, l'état physique et les caractères un peu spéciaux de ce métal.

Il conviendrait en même temps de rétablir dans leurs séries respectives les éléments voisins du mercure: le thallium dans la série des métaux alcalins, le plomb dans celle des alcalino-terreux et l'or dans le groupe du platine. C. Marie.

18. Guye, Ph. A. — „*Nouvelles recherches sur le poids atomique de l'azote.*" Bull. Soc. chim., t. 33, p. I à XLII, 1905; Rev. Gén. des Sc. pures et appliquées (1905); Arch. Sc. phys. et nat., Genève (1905).

Résumé des recherches effectuées ces dernières années en vue de fixer la valeur du poids atomique de l'azote, en suivant plus spécialement les travaux effectués dans le laboratoire de l'auteur.

Il est d'abord rappelé que les méthodes gravimétriques classiques suivies par Stas et ses devanciers ou continuateurs n'ont pas une précision suffisante pour fixer la 2[de] décimale du poids atomique de l'azote; les principes des quatre méthodes physicochimiques récentes sont ensuite passés en revue et reliés à l'equation d'état de M. van der Waals; les applications de ces méthodes physicochimiques à d'autres gaz, convenablement discutées, démontrent qu'appliquées à l'azote ces méthodes doivent permettre de fixer la 2[de] décimale de son poids atomique.

Celles-ci sont alors appliquées à l'azote par l'étude des rapports des densités de gaz à constantes critiques du même ordre de grandeur, condition favorable pour réduire au minimum la correction à apporter au rapport brut des densités. C'est ainsi qu'on est amené à considérer les quatre systèmes suivants de densités en regard desquels sont inscrites les valeurs des poids atomiques de l'azote que l'on en déduit, toutes corrections faites par les méthodes physico-chimiques.

	Systèmes	N
Rapport	$N_2 : O_2$ (6 valeurs)	14,009
„	$N_2 : CO$ (6 valeurs)	14,006
„	$N_2O : CO_2$ (6 valeurs)	14,007
„	$NO : O_2$ (2 valeurs)	14,008
	Moyen	14,008

Le contrôle de ces valeurs physicochimiques est ensuite discuté par les trois méthodes chimiques les plus rationnelles: analyse gravimétrique du protoxyde d'azote (Guye et Bogdan), analyse volumétrique du même (Jaquerod et Bogdan), analyse du bioxyde d'azote (Gray), dont les résultats sont:

		N
Analyse	gravimétrique N_2O	14,007
„	volumétrique N_2O	14,015
„	gravimétrique NO	14,006
	Moyen	14,009

Moyen générale: N = 14,0085 ou 14,009 ou, en valeur arrondie 14,01.

L'accord entre les deux groupes de méthodes ne laisse rien a désirer. La valeur ancienne N = 14,04 peut être abandonnée sans hésitation.

Dans le dernière chapitre sont discutées les conséquences de cette révision du poids atomique de l'azote; la plus importante concerne le poids atomique de l'argent qui semble devoir être un peu abaissé. En effet, en ne considérant comme exactement connus que les poids atomiques déterminés d'une façon concordante par des méthodes physicochimiques d'une part, et par des rapports gravimétriques les reliant directement à l'oxygène d'autre part, on est conduit à de nouvelles valeurs du poids atomique de la'rgent complètement independantes de celles de Stas.

Avec les valeurs C = 12,002, N = 14,009 et H = 1,0076 supposées connues, les rapports suivants donnent pour l'argent:

	Ag
Ag : $AgNO_3$	107,882
Ag : $CH_3 \cdot CO_2 \cdot Ag$	107,886
Ag : $C_6H_5 \cdot COOAg$	107,887
Moyen	107,885

Faisant un calcul analogue avec les valeurs supposées connues
Cl = 35,463   S = 32,060   P = 30,977
mais qui demandent encore à être confirmées par des rapports gravimétriques directs à l'oxygène, ou a

	Ag
Ag : NH_4Cl	107,871
Ag : Cl	107,895
Ag_2 : Ag_2S	107,884
Ag_2 : Ag_2SO_4	107,928
Ag_3 : Ag_3PO_4	107,888

La moyenne est 107,892, ou en laissant de côte le 4ème rapport, nettement discordant, 107,886 qui se confond avec la précédente.

Si ce resultat se confirme, ou serait ainsi amené à baisser legèrement tous les poids atomiques reliées aujourdhui à l'argent.

Autoréféré.

19. Debierne, A. — *„Sur les gaz produits par l'actinium."* C. R., t. 141, p. 383–385. 1905.

Les sels d'actinium comme les sels de radium donnent en solution un dégagement continu de gaz tonnant contenant une petite quantité d'hélium qui a été caractérisé par son spectre. C. Marie.

20. Bertrand, G. et Lecarme, J. — *„Sur l'état de la matière au voisinage du point critique."* C. R., t. 141, p. 320—322. 1905.

L'étude de solutions aqueuse de bichromate de potasse et d'alizarine en solution alcoolique au dessous et au dessus du point critique amène aux considérations suivantes: dans le cas d'une substance unique, de l'eau ou de l'alcool il y aurait dans les tubes mis en expérience non pas une couche de liquide pur et de vapeur pure mais une couche de solution de vapeur dans le liquide et une couche de liquide dans la vapeur. Cette dernière serait sans doute beaucoup moins concentrée relativement que la précédente. Avec la température et proportionnellement à la pression s'éleveraient la solubilité de la vapeur dans le liquide et le pouvoir dissolvant de cette vapeur pour le liquide.

On arriverait ainsi, peu à peu, jusqu'à la température critique à laquelle les densités des deux couches serait identique. Mais notablement encore au dessus de cette température, il subsisterait une partie de la matière sur la forme liquide.

Cette interprétation expliquerait l'augmentation extraordinaire du coefficient de dilatation de la couche liquide au voisinage de la température critique et la conservation du pouvoir dissolvant pour les solides, même au delà de cette température. C. Marie.

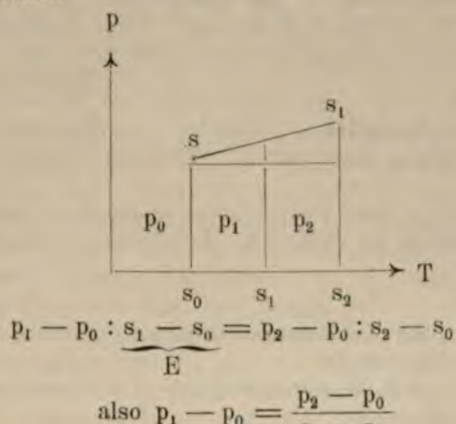
21. Raveau, C. — *„Sur l'état de la matière au voisinage du point critique."* C. R., t. 141, p. 348—349. 1905.

Remarques critiques sur les conclusions de MM. G. Bertrand et J. Lecarme (C. R., t. 141, p. 320; Ref. No. 20). C. Marie.

22. Rügheimer, L. — *„Bestimmung des Molekulargewichtes unter Benutzung hochsiedender Lösungsmittel.“* Liebigs Ann. d. Chemie, Bd. 339, p. 297—310, 1905.

23. Rügheimer, L. und **Rudolfi,** E. — *„Das Molekulargewicht der Metallchloride“* und *„Das Molekulargewicht des Wismutphosphats.“* Liebigs Ann. d. Chemie, Bd. 339, p. 311—349 und p. 349—350, 1905.

Die vom Verf. angewendete Methode beruht auf folgenden Überlegungen: Siedet ein Lösungsmittel einmal unter dem Drucke p_0 bei der Temperatur s_0, das andere Mal beim Druck p_2 bei der Temperatur s_2, siedet ferner die Lösung beim Druck p_0 bei s_1, dann ist $s_1 - s_0 = E$ die durch Einbringen der Substanz in das Lösungsmittel verursachte Siedeerhöhung. Nimmt man für das kurze Stück die Siedekurve als geradlinig an, dann wird $p_1 > p_0 < p_2$, der Dampfdruck des Lösungsmittels beim Siedepunkt s_1 der Lösung sein. Der Wert $p_1 - p_0$, der zur Anwendung des Raoultschen Gesetzes zur Molekulargewichtsbestimmung nötig ist, ergibt sich aus der Proportion:



$$p_1 - p_0 : \underbrace{s_1 - s_0}_{E} = p_2 - p_0 : s_2 - s_0$$

$$\text{also } p_1 - p_0 = \frac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0}$$

Wird das Raoultsche Gesetz durch die Bezeichnung ausgedrückt,

$$p_1 - p_0 : p_1 = \frac{g}{m} : \frac{G}{M},$$

in welcher G die Menge des Lösungsmittels und M dessen Molekulargewicht und g die Menge der gelösten Substanz, m dessen Molekulargewicht bedeutet, es folgt aus obigem:

$$m = \frac{M \cdot g \left(p_0 + E \dfrac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0}\right)}{G.\, E \dfrac{p_2 - p_0}{s_2 - s_0}}.$$

Zur praktischen Bestimmung des Molekulargewichtes ist es daher nötig zwei zusammengehörige Drucke und Siedepunkte für zwei nahe beieinander gelegene Punkte der Siedekurve des Lösungsmittels und weiter die Siedeerhöhung festzustellen, die durch Auflösen einer bestimmten Menge Substanz bei dem niedriger gelegenen hervorgerufen wird.

Die Drucke wurden mittelst eines Manometers, die Temperaturen mit Hilfe eines von dem Verf. eigens modifizierten Luftthermometers gemessen. Auf die Einzelheiten der Verwendung genannter zwei Apparate muss auf die ausführliche Mitteilung der Originalarbeiten verwiesen werden.

Mittelst dieser im obigen angegebenen Methode ermitteln die Verff. unter Benutzung von Wismutchlorid als Lösungsmittel das Molekulargewicht der Chloride von

Na, Li, KgRb, Cs, Ca, SrBa, Jn, Cd, Cu, Ag, Pb, Mn, Te, Co, Pd, Pt, wobei schöne Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten Werte zu konstatieren war, also auf eine weitergehende Dissoziation unter gegebenen Versuchsbedingungen nicht geschlossen werden kann.

Da bei oben mitgeteilten Versuchen Lösungsmittel und gelöster Stoff gleiches Anion hatten, wollten die Verff. auch den Fall realisieren, wo das Kation gleich war. Zu diesem Zwecke ermittelten sie nach obiger Methode das Molekulargewicht von Wismutphosphat unter Verwendung von Wismutchlorid als Lösungsmittel. R. Kremann.

24. Herz, W. und **Knoch,** M. — *„Notiz über das Molekulargewicht des Quecksilberjodids."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 460, 1905.

Nach der Methode der Siedepunktserhöhung in absolutem Alkohol ergab sich das Molekulargewicht des Quecksilberjodids zu 428, während der berechnete Wert für HgJ_2 453,9 beträgt. Das Quecksilberjodid ist also in alkoholischer Lösung undissoziiert und monomolekular.

Autoreferat (W. Herz).

25. Cantoni, H. et **Zachoder,** F. (Mlle). — *„Sur la solubilité dans l'eau de quelques tartrates métalliques."* Bull. soc. chim., t. 33, p. 747—754, 1905.

Détermination à des températures comprises entre 0 et 85° de la solubilité des tartrates de strontium, de calcium, de baryum, de cuivre, de zinc et de plomb. C. Marie.

26. Kling, A. — *„Sur les solutions aqueuses d'acétol."* Bull. soc. chim., t. 33, p. 755—759, 1905.

L'acétol CH_3COCH_2OH est susceptible d'exister en solutions sous deux formes tautomériques

$$CH_3COCH_2OH \text{ et } CH_3C\overset{OH}{\underset{O}{\lessgtr}}CH_2.$$

Le passage de l'une de ces formes à l'autre doit s'effectuer par l'intermédiaire d'hydrates dont les courbes de viscosité indiquent l'existence probable.

La neutralisation par une base en présence d'un indicateur ne s'effectue que graduellement; ce fait correspond à la transformation du corps qui passe de la forme normale à la forme acide; d'après la conductibilité électrique des solutions aqueuses et alcalines l'acétol se conduit comme un pseudo-acide. C. Marie.

27. Dinkhauser, J. — *„Über das molekulare Brechungsvermögen von Salzen in wässriger Lösung."* Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. 114, Abt. IIa, p. 1001—1070, 1905.

In dieser Abhandlung wird das Brechungsvermögen von Salzen und einigen anderen Substanzen in wässriger Lösung für die D-Linie nach den Formeln von Gladstone

$$R = \frac{n-1}{s}$$

und Lorentz

$$\mathfrak{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{s}$$

aus der „molekularen Brechungsdifferenz“ und der „spezifischen Verdichtung“ mittelst der Methode von Hallwachs berechnet. Zu diesem Zwecke wird der Einfluss der Temperatur auf den Brechungsexponenten und der Dichte untersucht. Auf Grund der Bestimmungen der Brechungsexponenten von KCl- und NaCl-Lösungen bei 10 bis 70° von C. Bender sind in der Tabelle I die Temperaturkoeffizienten des Brechnungsexponenten der Normallösungen und deren Ausdehnungskoeffizienten für ein Intervall von 5° zusammengestellt. Dieselbe Erscheinung, die Mendelejeff beim Ausdehnungsmodul der wässrigen Lösungen gefunden hat, tritt auch beim Temperaturkoeffizienten des Brechungsverhältnisses auf. Doch fallen die „charakteristischen Temperaturen“ für den Ausdehnungsmodul und den Temperaturkoeffizienten nicht zusammen, sondern für letzteren ist sie bei KCl und NaCl um etwa 10° niedriger.

Zur Reduktion der Werte auf die gleiche Temperatur (18°) sind die Tabellen II und III für die Temperaturkoeffizienten des Brechungsverhältnisses bei mittlerer Wellenlänge und für den Ausdehnungsmodul wässriger Lösungen bei 18° aus den bis jetzt vorliegenden Bestimmungen angelegt.

In der Tabelle V sind die Ergebnisse der bisherigen Beobachtungen vereinigt, die der Verfasser durch eigene Versuche an wässrigen Lösungen von NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4 und CdJ_2 ergänzt hat. Sie enthält für eine abgerundete Anzahl von Grammäquivalenten in 1 l Lösung bei 18° die zugehörige „spezifische Verdichtung“ und „molekulare Brechungsdifferenz“ sowie die daraus berechnete Molekularrefraktion AR beziehungsweise A$\mathfrak{R}$ von 51 Substanzen. Zur Beantwortung der Frage, wie durch den Lösungsvorgang das Brechungsvermögen geändert wird, dient die Tabelle VI, welche die Dichte, den Brechungsexponenten und die Molekularrefraktion des Salzkristalles enthält, wobei für doppelt brechende Körper der „mittlere Brechungsexponent“ benützt wurde. In den letzten Tabellen VIIa und VIIb sind die Werte für die Molekularrefraktion des Salzes in wässriger Normallösung und im festen Zustand eingetragen und deren Differenz gebildet. Hier zeigt sich deutlich der Unterschied in den beiden Formeln.

Bei der n-Formel weisen von den Halogenverbindungen die Jodide die grösste Abnahme der Molekularrefraktion mit wachsendem Gehalt auf, während die Chloride und Bromide nahezu konstante Werte ergeben. Für die Cd-Salze ist jedoch die Reihenfolge umgekehrt, eine Erscheinung, die beim Leitvermögen dieser Salze schon bekannt ist. Die meisten Salze, mit Ausnahme der Sulfate ändern ihr Brechungsvermögen in dem Sinne, dass sie mit steigender Konzentration die des festen Salzes zu erreichen suchen. Die Molekularrefraktion der NH_4-Salze nähert sich dagegen mit der Verdünnung dem des Kristalles, wie das „Molekularvolumen“ nach den Untersuchungen von C. Forch. Auch beim Zucker zeigt AR dasselbe eigentümliche Verhalten wie das „Molekularvolumen“. Die Differenz der Molekularrefraktion des Salzes in der Normallösung und im festen Zustand ist bei den Halogenverbindungen, Nitraten, Chloraten und Bromaten der einwertigen Salze durchaus positiv, bei den NH_4-Salzen aber negativ. Die Sulfate und kristallwasserhaltigen Salze weisen die kleinsten Unterschiede auf. Für die Sulfate der einwertigen Elemente auch für H_2SO_4 beträgt er + 0,25 bis 0,27.

Bei der n^2-Formel treten hingegen diese Erscheinungen fast ganz zurück, und es gruppieren sich hier die Salze nach ihrem Säureradikal. Die Änderung mit der Konzentration ist nun für die Jodide durchaus die stärkste. Für die meisten Salze auch für die NH_4-Salze und Zucker nimmt $A\mathfrak{R}$ regelmässig mit steigendem Gehalt ab, um sich dem Werte der festen Substanz zu nähern. Der Unterschied der Molekularrefraktion aus der Normallösung und dem Kristall ist für die Salze mit gleichem Säureradikal annähernd gleich, bei den Halogenverbindungen durchwegs positiv und insbesondere bei den Jodiden am grössten. Die geringsten Differenzen zeigen auch hier wieder die Sulfate und die Salze mit Kristallwassergehalt. Für die Normallösung und die konzentrierte Säure verschwindet der Unterschied fast ganz.

Im allgemeinen sind die Unterschiede nach der n^2-Formel kleiner als nach der n-Formel, die Jodide sowie Zucker und Wasser machen davon eine Ausnahme. Autorreferat.

28. Zecchini, F. — *„Dissociazione elettrolitica in relazione col potere rifrangente. Studio degli elettroliti in soluzione."* (Elektrolytische Dissoziation in Beziehung zum Brechungsvermögen. Studium der Elektrolyte in Lösung.) Gazz. chim. It., 35, II, p. 65—86, 1905

Es wurden Lösungen von zahlreichen Säuren, Basen und Salzen bei stark verschiedenen Konzentrationen untersucht. Die Resultate werden mit denen anderer Forscher verglichen und eingehend diskutiert. Die Hauptschlussfolgerungen des Verf. sind folgende: Die wässerigen Lösungen von elektrolytisch dissoziierten Substanzen zeigen am häufigsten vom additiven Gesetz abweichende Molekularbrechungsvermögen. Die Le Blancsche Hypothese über den speziellen Wert der Refraktion des H-Ions erweist sich unzulässig, und daher ergeben sich ganz ungenügende Angaben, um das kostitutive Verhalten erklären zu können. Was die elektrolytsche Dissoziation anbelangt, so übt sie selbst keinen Einfluss auf die Refraktion aus oder, wenn irgend ein Einfluss ausgeübt wird, hindern andere störende Phänomene, wie der Einfluss des Lösungsmittels, die Volumänderungen usw. daran, die Beziehung zwischen der Dissoziation und den Änderungen des Brechungsvermögens festzustellen.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. M. G. Levi.

Chemische Mechanik.

29. Brunner, E. — *„Theoretisches über Reaktionen, die in mehreren Stufen verlaufen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 89–96, 1905.

Der Verf. leitet aus dem Massenwirkungsgesetz die allgemeine Form der Bedingungsgleichung für Reaktionen, die in mehreren Stufen verlaufen, ab und wendet sie auf eine Reihe von Spezialfällen an.

A. Geiger.

30. Petrenko, G. J. — *„Über Silber-Aluminiumlegierungen."* (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XII.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 49–59, 1905.

Trotz mehrfacher älterer Versuche ist die Frage nach der Zusammensetzung der Aluminium-Silberverbindungen noch nicht entschieden; daher war die Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes auf Grund thermischer Analyse geboten. Die Herstellung homogener silberreicher Al-Ag-Schmelzen

ist wegen des geringen spez. Gew. und der grossen Oxydierbarkeit des Aluminiums schwierig. Das Silber muss in kleinen Teilen unter Rühren in das geschmolzene Aluminium eingetragen werden. Die Schmelztemperaturen sind an die Skala des Luftthermometers angeschlossen.

Aus den Schmelzkurven ist nach den bekannten Kriterien auf die Existenz der Verbindungen $AlAg_2$ und $AlAg_3$ zu schliessen.

Bei Zusatz von Al zu reinem Silber wird der Schmelzpunkt stark erniedrigt und es scheiden sich beim Erstarren Mischkristalle mit höchstens 4 % Al aus. Bei höherem Gehalt der Schmelze an Al (4—7,7 %) scheiden sich zuerst Mischkristalle, sodann Kristalle $AlAg_3$ ab, indem während der Kristallisation die Temperatur sinkt. Bei Schmelzen mit mehr Al als 7,7 % erhält man Mischkristalle von $AlAg_3$ und $AlAg_2$, die beim Abkühlen eine Umwandlung erfahren, deren Temperatur zwischen den Umwandlungspunkten der reinen Verbindungen (610° für $AlAg_3$, 718° für $AlAg_2$) liegt. Aus den Schmelzen mit mehr als 11,3° Al scheidet sich bis zu einem Gehalt von ca. 30 % Al die Verbindung $AlAg_2$ aus und zwar für ein kurzes Konzentrationsintervall in β-Kristallen, sodann in α-Kristallen. (Die Begründung hierfür muss an Hand der Figur nachgesehen werden.) Der eutektische Punkt $AlAg_2 + Al$ liegt bei ca. 570°. Schmelzen mit mehr als 30 % Al scheiden zuerst Al ab.

Die Untersuchung des Kleingefüges liess die fünf durch thermische Analysen festgestellten Gruppen von Legierungen gleichfalls erkennen (vgl. die Tafeln). Koppel.

31. Leenhardt, Ch. — „*Sur la vitesse de cristallisation des solutions saturées.*" C. R., t. 141, p. 188—189, 1905.

On obtient des résultats de même nature si au lieu d'étudier la vitesse de cristallisation d'un corps fondu en étudie des solutions sursaturées (sulfate de soude, acétate de soude, hyposulfite de soude).

La vitesse de cristallisation diminue d'abord puis reste constante pendant un certain intervalle de température. Cette valeur constante est caractéristique de la solution étudiée, elle varie avec la concentration.

On constate en outre que pour certaines concentrations le sel anhydre joue le rôle d'une impureté vis-à-vis du sel fondu: la diminution de la vitesse de cristallisation est proportionnelle à la racine carrée de la quantité de sel anhydre dissoute dans une même quantité de sel cristallisé.

C. Marie.

32. Bidet, F. — „*Équilibre chimique du système: gaz ammoniac et chlorhydrate d'isoamylamine primaire.*" C. R., t. 141, p. 264—265, 1905.

L'auteur détermine les pressions correspondants aux deux réactions:

NH_3 gaz et $(CH_3)_2—CH—CH_2—CH_2NH_2$, HCl (solide) et

NH_4Cl sur $C_5H_{11}NH_2$ liquid.

Les chiffres obtenus entre —23 (CH_3Cl bouillant) et +16° ($C_2H_4O_2$ fondant) sont parfaitement concordants et varient entre 104 (millimètres de mercure) et 452 mm. C. Marie.

33. Bodenstein, M. und **Pohl**, W. — „*Gleichgewichtsmessungen an der Kontaktschwefelsäure.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 373—384, 1905.

Die Verff. untersuchten das Gleichgewicht zwischen SO_2, O_2 und SO_3 in einem ingeniös gebauten Apparate, dessen Details in Kürze nicht wiederzugeben sind. Ein wesentlicher Fortschritt der Apparatur bestand darin,

dass der Reaktionsraum in zwei Kammern geteilt war, in deren erste der grösste Teil der Umsetzung und der damit verbundenen Wärmeentwickelung stattfand, während sich in der zweiten das exakte Gleichgewicht ohne erhebliche Wärmeproduktion einstellte. Durch diesen Kunstgriff ward die Einstellung einer wohldefinierten Temperatur in der zweiten Kammer erreichbar. Als Katalysator diente reiner Platinschwamm. Von den beiden Ausgangsgasen, Sauerstoff bezw. Luft und schweflige Säure, wurde Sauerstoff elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt, während ein gleichmässiger Strom SO_2 dadurch erzielt wurde, dass verflüssigte SO_2 durch eine enge Öffnung absieden gelassen wurde, die durch ein System sehr enger Kapillaren gebildet war, aus denen das Gas unten konstant gehaltener Druckdifferenz ausfloss. Die Analyse der aus dem Reaktionsraum (Quarzrohr) austretenden Gase ergab rechnerisch die Gleichgewichtskonzentrationen, die noch durch die Analysendaten des eintretenden Gasstromes kontrolliert wurden. Bei allen Versuchen erwies sich das Massenwirkungsgesetz ganz ausserordentlich scharf erfüllt, so dass das Gleichgewicht an Kontaktschwefelsäure als bisher vorzüglichste Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes angesehen werden kann; auch die Berechnung der Wärmetönung nach der van't Hoffschen Formel ergab mit der von Berthelot thermochemisch ermittelten überraschende Übereinstimmung (23100 Cal. für Zimmertemperatur). Die Molekularwärme von SO_3 berechnet sich in sehr plausibler Weise zu 10,6 für 100° C. Die von den Verff. gefundenen Gleichgewichtskonstanten K gibt für nebenstehende Temperaturen die folgende Tabelle wieder.

T° C.	T° abs.	$K = \frac{C^2_{SO_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{SO_3}}$
528	801	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$
579	852	$7{,}55 \cdot 10^{-5}$
627	900	$3{,}16 \cdot 10^{-4}$
680	953	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$
727	1000	$3{,}54 \cdot 10^{-3}$
789	1062	$1{,}26 \cdot 10^{-2}$
832	1105	$2{,}80 \cdot 10^{-2}$
897	1170	$8{,}16 \cdot 10^{-2}$

Mit den ursprünglichen Knietschschen Angaben stimmen diese Zahlen nicht befriedigend überein, ebensowenig mit den von Bodländer und v. Köppen sowie von Küster erhaltenen Resultaten, während sie mit den späteren Werten Knietschs sowie mit den Ergebnissen Lunges und Reinhardts im Einklange stehen. Die erstere Divergenz dürfte auf unsichere Temperaturmessungen bei den Knietsch'schen Versuchen zurückzuführen sein. E. Abel.

34. **Quartaroli,** A. — *„Sull equilibrio chimico di alcune base messe simultaneamente in contatto con acido fosforico."* (Über das Gleichgewicht verschiedener Basen bei gleichzeitiger Einwirkung auf Phosphorsäure.) Gazz. chim. ital., XXXV, II, p. 290—304, 1905.

Bei der Absättigung von Phosphorsäure (1 Mol) mit $^1/_2$ $Ba(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ und 1 Mol Na_2CO_3 (resp. K_2CO_3) entstehen nach Berthelot (Compt. rend., 132, 15/8) die unlöslichen Doppelphosphate $Na_6Ca_3(PO_4)_4$ und

$Na_6Ba_3(PO_4)_4$. Es fällt stets $^2/_3$ der Phosphorsäure in Form dieser Doppelphosphate aus.

Verf. wies nach, dass Berthelots Angaben nicht zutreffend waren, denn wie aus der Titration der vom Niederschlag (im wesentlichen tertiäre Phosphate der alkalischen Enden) befreiten Flüssigkeit mit Salzsäure unter Verwendung von Methylmenge und Phenolphtaleïn hervorging, blieb $^2/_3$ der Phosphorsäure als 3-basisches und 2-basisches Natriumphosphat in Lösung. Abweichend verhielt sich das Magnesium bei analogen Absättigungsversuchen. Auf Zusatz von $^1/_2$ $Mg(OH)_2$ und Na_2CO_3 zu 1 Mol H_3PO_4 fiel unlösliches tertiäres Magnesiumphosphat, während auf Zusatz von K_2CO_3 kaliumhaltige unlösliche Phosphate gefällt werden. Setzt man Alkalihydroxyd zu Monomagnesiumphosphat, das in Wasser löslich ist, so fällt nur $^1/_6$ der Phosphorsäure in Form sekundärer und tertiärer Salze; in der Lösung bilden sich Magnesiumalkalidoppelphosphate, die leicht löslich sind. Diese Verbindungen haben grosse Bedeutung für die Pflanzenphysiologie.

(Pisa, Laboratorio di Chimica agraria della R. Università.)

H. Grossmann.

35. Biltz, W. und **Gahl**, W. — *„Über den Zerfall in Wasser gelösten Ammoniumnitrits und diesem verwandte Vorgänge."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 409—413, 1905.

Der Zerfall von Ammoniumnitrit, der nach Arndt (ZS. f. physik. Chem., 39, 1902, 64 u. 45, 1903, 570) bimolekular zwischen dem Nitrat selbst und der hydrolytisch abgespaltenen salpetrigen Säure vor sich geht, bietet ein Beispiel für den zuerst von Ostwald rechnerisch behandelten Fall einer bimolekularen Reaktion, die dadurch, dass die Konzentration der einen der beiden reagierenden Stoffe die andere weitaus überwiegt, einen formal monomolekularen Verlauf ergibt. Von einer tatsächlich monomolekularen Reaktion muss sie sich jedoch dadurch unterscheiden, dass ihre Konstante (Produkt aus wahrer Geschwindigkeitskonstante und praktisch konstanter Konzentration des einen Reaktionsbestandteiles) nicht unabhängig von der Verdünnung, sondern ihr verkehrt proportional ist, und dass sich der Grad der Reaktion nach dem bekannten Van't Hoffschen Ansatze zu $n = 2$ ergeben muss. Umrechnungen der Arndtschen Ergebnisse, sowie eigene Messungen ergaben in der Tat Konstanz sowohl nach bimolekularem, als nach dem monomolekularem Schema; im letzteren Falle nimmt die Konstante mit steigender Verdünnung ab, aber nicht dieser proportional, wie es die Theorie verlangt, sondern schneller, woraus zu schliessen ist, dass ausser der Verdünnung noch ein zweiter reaktionsverlangsamender Einfluss vorhanden ist, nämlich die elektrolytische Dissoziation. Aus demselben Grunde verhalten sich auch die Zeiten gleichen Umsatzes nicht strenge verkehrt proportional den Nitritkonzentrationen.

Ähnlich wie bei Ammoniumnitrit liegen die Verhältnisse bei der Zersetzung von Kaliumperkarbonat zu Bikarbonat und Sauerstoff. Auch hier lässt sich die erwiesenermassen bimolekulare Reaktion nach monomolekularem Reaktionsschema verfolgen. Da Reaktionen dieser Gattung häufig vorzukommen scheinen — die Verf. weisen auch auf die von Hollemann untersuchte Zersetzung von Thioschwefelsäure hin — so mögen sie als „kryptobimolekular" bezeichnet werden. E. Abel.

36. Osaka, Y. — *„Reaction between Silver Nitrate and Disodium Hydrogen Phosphate."* Memoirs, Coll. of Sc. a. Eng., Kyoto Imp. Univ., I, No. 2, p. 158—167, 1905.

The author has studied the reaction between silver nitrate and disodium hydrogen phosphate from the physio-chemical standpoint and the summary of the results obtained is as follows:

1. When these two salts are mixed in equivalent proportions, the percentage amount of the precipitate increases with the concentration, yet the rate of the increment is comparatively small.
2. When the two salts are mixed in equivalent proportions, the concentration of the silver remaining in the solution is same as that of the saturated solution of silver phosphate in dilute nitric acid, of which the concentration is equal to the concentration of the acidic hydrogen in the former.
3. When the number of equivalents of silver nitrate which is added to one equivalent of disodium hydrogen phosphate, is increased, the increment of the amount of the precipitate is very slight, being proportional to the number of the equivalents added in excess.
4. The influence of an excess of the phosphate is very great; thus somewhat less than three equivalents of it to one of the silver nitrate is practically sufficient to precipitate the silver completely as the phosphate.
5. These relations have been discussed from the theoretical standpoint; and the mathematical expressions for the conditions of the equilibrium have been deduced under certain assumptions and verified by the experiments. Author.

37. Lewis, G. N. — *„Hydratation in Lösung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 224—230, 1905.

Verf. behandelt das Problem der Hydratation auf Grund des Studiums der Farben gewisser Salze in Lösung, nämlich von Kobaltchlorid und Kupferchlorid und -Bromid. Diese Stoffe haben verschiedene Farben, je nachdem sie in konzentrierter Lösung und in verdünnter Lösung sind. Kobaltchlorid ändert seine Farbe aus Purpurrot in reines Rot, Kupferchlorid aus Olivgrün in Blau, und Kupferbromid aus Dunkelbraun durch verschiedene Schattierungen von Braun und Grün in Blau. Entgegen der Erklärung, nach welcher die Farbenänderung auf eine elektrolytische Dissoziation der Salze zurückzuführen ist, indem angenommen wird, dass die undissoziierte Molekel und die Ionen verschiedene Farbe haben, schreibt der Verf. — in Übereinstimmung mit der älteren Annahme von Wiedemann — die Farbenänderung der Änderung des Hydratationsgrades zu. Während der Verdünnung finden ein oder mehrere Reaktionen von folgendem Typus statt:

$$CuBr_2 + n\,H_2O \rightleftarrows CuBr_2(H_2O)_n \rightleftarrows Cu(H_2O)_n^{\cdot\cdot} + 2\,Br'.$$

Tatsächlich braucht die Farbenänderung in der Hauptsache auf die Verwandlung nicht eines anhydrischen Salzes in ein hydratisiertes zurückzuführen sein, sondern eines mit weniger Wasser in eins mit mehr Wasser, oder die Ionen können in irgend einem Hydratationsgrad vorhanden sein.

(Harvard College, Cambridge, Mass., und Manila, P. J.)

F. Warschauer.

38. Lewis, G. N. — *„Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 310—326, 1905.

Verf. beschreibt einen befriedigend arbeitenden Thermostaten für hohe Temperaturen zugleich mit einer Methode zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberoxyds. Diese Zersetzungsgeschwindigkeit wächst bei konstanter Temperatur mit dem Fortschreiten der Reaktion; sie geht

durch ein Maximum und fällt allmählich wieder bis Null ab. Die Erscheinung ist durch Autokatalyse bedingt; das katalysierende Agens ist metallisches Silber. Die Reaktion verläuft mit grosser Regelmässigkeit, und die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit schliesst sich sehr eng derjenigen der Gleichung:

$$v = \frac{K e^{Kt}}{(1 + e^{kt})^2}$$

an, die die Gleichung für den einfachsten Fall der Autokatalyse darstellt.

Der Einfluss der Reinheit und der Herstellungsart des Silberoxyds auf seine Zersetzung wird diskutiert. Der Temperaturkoeffizient für die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt. Es wird ein experimenteller, wie auch theoretischer Erweis für eine umfassende Theorie solcher katalytischen Vorgänge geboten.

(Chem. Lab. des Harvard College, Cambridge, Mass.)

Fr. Warschauer.

39. Schwalbe, C. — „*Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids.*" Chem. Ber., 38, p. 3071—3076, 1905.

Der Verf. erwidert auf eine Polemik von J. C. Cain (cf. Ref. No. 1353 Bd. II), indem er betont, dass die Unterschiede seiner und Cains Resultate in der Verschiedenheit der analytischen Untersuchungsmethoden liegen.

Zusammenfassend betont der Verf., dass seiner Ansicht nach die Haltbarkeit des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids verringert wird:

1. durch den Gehalt der Lösungen an freier salpetriger Säure,
2. durch hohe Konzentration der Diazolösung,
3. durch Abwesenheit von Mineralsäuren,
4. durch Einwirkung des Lichtes, insbesondere des direkten Sonnenlichtes.

Sie wird hingegen erhöht:

a) durch Gegenwart überschüssiger Mineralsäure,
b) durch Anwesenheit grösserer Mineralsalzmengen.

R. Kremann.

40. Recoura, A. — „*Hydrolyse des solutions très concentrées de sulfate ferrique.*" C. R., t. 140, p. 1685—1688, 1905.

Spontanément une solution concentrée abandonne un sulfate basique. Ce sulfate basique se forme par hydrolyse et la vitesse de réaction est fonction du temps, de la température et de la concentration.

Ce sulfate basique préexiste dans la solution et ne se dépose qu'après une transformation moléculaire qu'il subit lentement. C. Marie.

41. Sabatier, P. et **Mailhe,** A. — „*Dédoublement catalytique des dérivés monochlorés forméniques au contact des chlorures métalliques anhydres.*" C. R., t. 141, p. 238—241, 1905.

A partir de 260° les différents chlorures divalents (Ni, Co, Fe, Cd, Pb, Ba, etc.) agissent catalytiquement pour dédoubler les dérivés monochlores forméniques en HCl et carbure éthylénique correspondant.

Les bromures, iodures métalliques jouissent vers 300—320° des mêmes propriétés vis-à-vis des dérivés forméniques halogénés.

C. Marie.

42. Jungius, C. L. — „*Über die Umlagerung zwischen einigen isomeren Glukosederivaten und die Mutarotation der Zuckerarten.* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 97—108, 1905.

Teil 1 und 2 beschäftigen sich mit der Umwandlung isomerer Glukosederivate ineinander. Diese Umwandlung, die zu einem Gleichgewicht führt, lässt sich dynamisch durch Messung der Drehung verfolgen. Die theoretische Voraussetzung, dass man es mit einer unvollständigen monomolekularen Umwandlung

$$\alpha \rightleftarrows \beta$$

zu tun hat, wird durch die Messung bestätigt: sowohl mit als ohne Annahme eines Zwischenproduktes ergibt es sich, dass der Ausdruck

$$\frac{1}{t} \log \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$$

konstant ist, wobei α_0, α_∞ und α, die die Drehungen am Anfang, am Ende, nach der Zeit t bedeuten.

Sich stützend auf diese Erfahrungen, weist der Verf. in Teil 3 an Hand der vorhandenen Literatur nach, dass die Mutarotation wahrscheinlich immer bedingt wird durch eine wechselseitige Umwandlung zwischen zwei Stereoisomeren und dass diese auch das wesentliche bleibt, wenn sie, wie das in einigen Fällen der Fall ist, von Hydratisierung oder Dehydratisierung begleitet wird. A. Geiger.

Thermochemie.

43. Matignon, C. — „*Thermochimie du néodyme.*" C. R., t. 141, p. 53 à 55, 1905.

On a obtenu les valeurs suivantes (à partir des éléments solides).

		cal.
Chaleur de formation de	Nd_2S_3	285,9
„ „ „ „	$NdCl_3$	249,5
„ „ „ „	$NdCl_3$, 6 H_2O	268,9
„ „ „ „	NdI_3	157,7
„ „ „ „	Nd_2O_3, 3 SO_3	928,2
„ „ „ „	Nd_2S_3 3 SO_3, 8 H_2O	946,8

C. Marie.

44. Landrieu, Ph. — „*Thermochimie des hydrazones.*" C. R., t. 141, p. 358—360, 1905.

Les valeurs représentent les chaleurs de formation des hydrazones suivantes:

	cal.
Diméthylcétonephénylhydrazone (liq.) . . .	45,9
Ethylidènephénylhydrazone (crist.)	40,0
Benzylidènephénylhydrazone	11,6
Furfurylphénylhydrazone (crist.)	36,1
Salicylidènephénylhydrazone (crist.)	43,6
Anisylidènephénylhydrazone	38,5
Benzophénonephénylhydrazone	—10,1
Acétophénonephénylhydrazone	19,4

Ces valeurs ont été obtenues (sauf les deux dernières) par mesure directe au calorimètre des chaleurs dégagées dans la réaction du corps étudié et de la phénylhydrazone.

Elles sont d'accord avec les mesures déduites des chaleurs de combustion déterminées par la bombe calorimétrique. C. Marie.

45. Richards, Theodore W. and **Lamb,** A. B. — *„New Methods of Determining the Specific Heat and the Reaction-Heat of Liquids."* Proc. Am. Acad., Vol. 40, p. 665 &c., 1905.

1. A new method of determining the specific heat of solutions is described. This consists in maintaining one liquid above the temperature of the room, another below this temperature, and finally allowing them to mix at room temperature in equal streams.
2. A new device for determining accurately the heat of dilution of a solution is described. This consists in a moveable dividing well in the calorimeter, which keeps the solution separate from the diluting water until it is desired that they should mix.
3. Both of these methods involve only the reading of stationary thermometers, and therefore avoid error from thermometric lag.
4. In both these methods error from uncompensated cooling is avoided as much as possible.
5. Each of these methods may be used for certain types of chemical reaction, as well as for the physico-chemical measurements above mentioned.
6. The method proposed by Berthelot for determining from the change of the heat of dilution with temperature the specific heats of increasingly dilute solutions is tested for the first time.
7. Several devices and methods of experimentation are suggested and tested; especially a simple method for determining the water adhering to glass vessels, and the construction of a very sensitive thermostat. Authors.

Elektrochemie.

46. Przibram, K. — *„Über die disruptive Entladung in Flüssigkeiten."* Sitzungsber. der Wiener Akademie, Bd. 113, Abt. IIa, p. 1303—1316, 1905.

Der Verf. berichtet über die elektrische Festigkeit, das ist die zum Durchschlagen eines Funkens bei gleicher Dicke erforderliche Feldstärke, für welche die maximale Funkenlänge ein Mass abgibt.

Es zeigte sich, dass diese Eigenschaft in übersichtlicher Weise mit der Konstitution zusammenhängen dürfte. Je nachdem bei der Versuchsanordnung eine positive Spitze einer negativen Scheibe gegenüberstand, oder umgekehrt eine negative Spitze einer positiven Scheibe, gehen positive oder negative Funken über, deren Länge beim Durchschlagen durch Flüssigkeiten ceteris paribus nur infolge ihrer verschiedenen Polarität verschieden sind.

Die elektrische Festigkeit der Flüssigkeiten ist eine Funktion der Temperatur. Doch machen sich bei Messung der Funkenlänge als Mass derselben zwei entgegengesetzte Faktoren bemerkbar, die Festigkeit einerseits und die Leitfähigkeit andererseits. Diese nimmt mit der Temperatur zu, wodurch die Funkenlänge kleiner wird. So ist zu erklären, dass z. B., wie der Verf. beobachtete, bei Propylalkohol die Funkenlänge bei einer Temperatursteigerung von 1 bis 47° zunimmt und dann bei weiterer Temperatursteigerung wieder abfällt.

In dem ersten Intervall superponiert eben der Einfluss der mit steigender Temperatur abnehmenden elektrischen Festigkeit, im zweiten Intervall über 47° die mit steigender Temperatur zunehmende Leitfähigkeit.

Der Verf. berichtet dann über die elektrischen Festigkeiten in homologen Reihen, wie Paraffinen, Benzolhomologen, Alkoholen u. s. f. Zusammenfassend kann man sagen, dass im allgemeinen die elektrische Festigkeit in homologen Reihen mit dem Molekulargewicht zunimmt, und dass sie abnimmt, in einem Kohlenwasserstoff ein Wasserstoffatom durch ein Halogen, eine NH_2- oder OH-Gruppe ersetzt wird. Die positiven Funken sind im allgemeinen durchwegs länger als die negativen; das Verhältnis der Längen nimmt aber mit wachsendem Molekulargewicht ab, so dass z. B. bei Cumol kein Unterschied zwischen positiver und negativer Funkenlänge mehr nachweisbar ist. Auch in Gasen und Dämpfen nimmt im allgemeinen die elektrische Festigkeit mit steigendem Molekulargewicht zu.

R. Kremann.

47. Cruse, A. — *„Über die elektrische Kataphorese des destillierten Wassers durch poröse Tondiaphragmen (Pukallmasse), insbesondere ihre Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte."* Physik. ZS., 6, p. 201 bis 204, 1905.

Da in neuerer Zeit versucht worden ist, die durch die alten Untersuchungen von G. Wiedemann und Quincke bekannte Erscheinung der Überführung von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom für gewisse Probleme der Industrie zu verwenden, hat der Verf. neue Beobachtungen hierüber angestellt, die insbesondere die Abhängigkeit der Kataphorese von der Temperatur und der Stromdichte feststellen sollten. Als Elektrolyt wurde destilliertes Wasser benutzt, das die beiden durch ein fein poröses Tondiaphragma aus Pukallmasse getrennten Hälften einer grösseren Glaswanne füllte. Die Messung bestand in der Ermittelung der in einer bestimmten Versuchszeit in den Kathodenraum überführten Wassermenge, wenn ein elektrischer Strom von gemessener Stärke mit Hilfe zweier in den Gefässhälften angebrachter Platinelektroden durch die Flüssigkeit geschickt wurde. Bei konstant gehaltener Stromstärke und einer Variation der Flüssigkeitstemperatur im Interwall von 10 bis 70 ^{0} C fand sich auf diese Weise, dass die elektrische Kataphorese des destillierten Wassers durch das verwandte Diaphragma mit wachsender Temperatur bis zu einem deutlichen Maximum, zwischen 35 und 40^0 liegend, zunimmt und jenseits dieser Temperatur zunächst stark und später langsam abnimmt. Das Verhältnis der pro Ampèrestunde überführten zur elektrolysierten Wassermenge ergab sich bei Zimmertemperatur zu etwa 10^5, während G. Wiedemann $5{,}6 \times 10^3$ auch für destilliertes Wasser und Tondiaphragma angibt.

Für geringe Stromdichten fanden Wiedemann und Quincke, dass die überführte Wassermenge der benutzten Stromdichte proportional ist. Demgegenüber stellt der Verf. fest, dass dieser Zusammenhang für grössere Stromdichten nicht mehr besteht, dass vielmehr zunächst — bei der gegebenen Anordnung von 0,1 bis etwa 0,8 Amp. — die überführte Wassermenge viel rascher anwächst wie die Stromstärke, bis das Verhältnis beider bei etwa 1,1 Amp. ein Maximum erreicht, um dann wieder ziemlich rasch abzunehmen. Wird hierbei die aufgewandte elektrische Energie gemessen, so findet sich als wichtig für die Technik, dass die pro Kilowattstunde überführte Wassermenge mit wachsender Stromdichte dauernd, erst rasch dann ganz allmählich, abnimmt.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich mit den Folgerungen aus der von Helmholtz gegebenen Theorie der Erscheinung nicht in Einklang bringen; dagegen scheint sich die von Lamb gemachte Annahme eines Gleitens der

Flüssigkeit über die Oberfläche des festen Diaphragmenmaterials zu rechtfertigen.

A. Becker.

48. Fischer, F. — *„Chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale und der chemische Lösungsdruck der Metalle."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 55—91, 1905.

Der Verf. geht aus von der bekannten Tatsache, dass an der Grenzfläche eines Metalles in seiner Salzlösung bei Ausschluss äusserer Einwirkungen sofort nach dem Eintauchen sich ein Gleichgewicht einstellt, so z. B. beim Kupfer derart, dass:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

wird, während der Sauerstoff in Lösung durch Einwirkung auf Kupfer mit Säure zweiwertiges Salz bildet. Dies Gleichgewicht wird sich nun in Lösung nicht sofort einstellen, da eine gewisse Zeit erforderlich ist zum Diffundieren der Cuproionen durch die ganze Lösung. Dann aber wird überall Gleichgewicht sein, derart, dass überall in gleicher Zeit gleich viel Kupfer ausgeschieden und wieder gelöst wird. Dieser Vorgang wird sich dann auch in einer gleichzeitig eintauchenden Pt-Elektrode abspielen müssen, nachdem ihr aller O entzogen ist, d. h. mit anderen Worten, die Pt-Elektrode muss schliesslich das Cupotential angenommen haben. Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges durch allmähliches Verschwinden der Potentialdifferenz Pt—Cu wird teils durch direkte Messung dieses Potentials, teils durch Messung der Einzelpotentiale, eingehend studiert. Es lässt sich jedes Einzel-Cu potential auf Pt übertragen. Der Temperatureinfluss macht sich in der von der Theorie verlangten Weise geltend. Für andere Elemente Hg und Ag (hier lässt sich dadurch wieder sehr gut das Bestehen einer niedrigen Wertigkeitsstufe demonstrieren) werden nur orientierende Versuche gemacht.

In einem letzten Teil der Arbeit wird darauf hingewiesen, dass hier das erste Mal ein „chemischer Lösungsdruck" der Metalle sich theoretisch nachweisen lässt, dem der Metallausscheidungsdruck der Lösung das Gleichgewicht hält. Durch diese Annahme lässt sich die Entstehung der verschieden konzentrierten Legierung von Pt mit Cu erklären.

A. Geiger.

49. Luther, R. — *„Bemerkung zu F. Fischers Arbeit: ‚Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale'."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 626—628, 1905.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Versuche Fischers auf Grund ähnlicher Überlegungen bereits im wesentlichen vor einigen Jahren von ihm angestellt wurden, wenigstens soweit sie sich mit Cu beschäftigen. Zu den neuen Versuchen, die bezwecken, „jedes Kupferpotential dem Pt aufzudrücken", also den Versuchen, die mit nicht an Kuprosalz gesättigten Lösungen vorgenommen wurden und darauf abzielten, nachzuweisen, dass das Pt als eine Kupri-Kuprosalzelektrode aufzufassen sei, bemerkt der Verf., dass sie allerdings erhebliche Beweiskraft haben, dass aber die Abweichungen von der Theorie, die bei geringem Kuprosalzgehalt auftreten, lediglich von der Vernachlässigung des Kuprosalzgehaltes in „reiner" Kuprisalzlösung stammten. Die Erklärung des Befundes, dass Pt bei stärkerer Verdünnung an Kuprosalz nicht im verlangten Masse „edler" wird, sondern sein Potential asymptetisch sich einem bestimmten Werte nähert, durch die Annahme, dass allmählich das Potential des reinen Pt auftrete, sei unzulässig.

A. Geiger.

50. Chanoz, M. — *„Recherches expérimentales sur l'effet des membranes dans les chaînes liquides."* C. R., t. 141. p. 184—185. 1905.

L'introduction d'une membrane dans le système symétrique

MR | H_2O | MR

(MR = solution aqueuse d'un électrolyte pur non hydrolysable) crée une différence de potentiel qui dépend

1. de la membrane;
2. de la nature et de la concentration de MR:
3. de la position relative de la membrane et des liquides H_2O, MR.

C. Marie.

51. Chanoz, M. — *„Recherches expérimentales sur l'effet des membranes dans les chaînes liquides."* C. R., t. 141. p. 243—245. 1905.

Les résultats obtenus montrent que la force électromotrice constatée dépend de traces d'impurétés contenus dans la solution employée ou contenues dans la membrane.

Ils peuvent s'expliquer par la formation d'une couche double au contact de la membrane. C. Marie.

52. Law, H. D. and **Perkin,** F. Mollwo. — *„The Electrolytic Oxidation of Hydrocarbons of the Benzene Series. Part II, Ethyl Benzene, Cumene and Cymene."* Trans. Faraday Soc. I. p. 251—261, August 1905.

The authors have already shown that when hydrocarbons of the benzene series are electrolytically oxidised, that the aldehyde is in all cases the main product. This, however, is only the case when an appropriate solvent is employed; the only one which has given satisfactory results is acetone.

In continuation of the research the authors now show that when ethyl benzene is oxidised the chief product is the secondary alcohol, small quantities of the primary alcohol also being produced. Acetophenone, the second oxidation product, is not obtained, but benzaldehyde is produced when the oxidation is sufficiently prolonged.

With cumene the primary alcohol and the corresponding aldehyde are produced. The isopropyl group in cumene, however, shows itself relatively stable towards electrolytic oxidation.

Cymene gives chiefly cumic alcohol and cumic aldehyde, the methyl group in the paraposition to the isopropyl group being attached in preference to the latter.

In discussing the results the authors consider that the hydroxyl ion or discharge is the oxidising agent; in other words, the oxidation is mainly a primary reaction. The work is being continued. Authors.

53. Law, H. D. and **Perkin,** F. Mollwo. — *„The Electrolytic Analysis of Antimony."* Trans. Faraday Soc. I, p. 262—263. 1905.

F. S. Spiers.

54. Gee, W. W. H. — *„The Use of Balanced Electrodes."* Trans. Faraday Soc., I, p. 237—251, August 1905.

The method of ascertaining the weight of metal electrolytically deposited by directly weighing the cathode in the electrolyte instead of removing the cathode and weighing it—after washing and drying—is considered. An ordinary physical balance is used, and a cylindrical cathode suspended by a thin wire passing through a hole in the bottom of the balance case is

counterpoised in the electrolyte. The method has been found very convenient in testing commercial types of ammeters. With a little care an accuracy of about 0,5 per cent. can be obtained. In some experiments both sides of the balance may be used simultaneously when the electrochemical equivalents of metals in different combinations may be compared and current efficiencies ascertained. A number of experiments have been made with a mercury cathode and anode, the electrolyte being solutions of mercurous nitrate, or mercuric chloride mixed with potassium cyanide. In the case of mercurous nitrate it is shown that the current efficiency as a monad is affected by the presence of mercuric and basic compounds.

Modifications of the method are described that may be used for the purpose of finding the density of electro-deposited metals, and for studying the relative loss and gain at anode and cathode.

Instead of an ordinary balance a spring balance may be substituted. The author also shows how a Nicholson's hydrometer may be used both as a cathode and as a means of finding the amount of deposit.

It is concluded that the method will be useful in the laboratory and test room as a means of rapidly arriving at results with sufficient accuracy for many commercial purposes. F. S. Spiers.

Photochemie einschl. Photographie.

55. **Precht,** J. und **Stenger,** E. — *„Untersuchungen über die Grundlagen der Dreifarbenphotographie."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 329—331, 1905.

Die Verff. beschäftigen sich in der gegenwärtigen Mitteilung mit der Frage nach der Möglichkeit einer der Empfindung des menschlichen Auges ähnlichen Wiedergabe der natürlichen Farben in der Dreifarbenphotographie und zeigen unter Hinweis auf ihre anderen Arbeiten, in welcher Weise die Grösse der Schwärzung sensibilisierter Platten von der Wahl des benutzten Farbenfilters abhängt und wie das Belichtungsverhältnis für die drei Filter von den Schwankungen in der optischen Zusammensetzung des Lichtes beeinflusst wird. Die Angaben erfahren eine wesentliche Ergänzung durch die gleichzeitig besprochenen Untersuchungen über die Energie der nutzbaren Strahlung und deren Verhältnis zur erhaltenen Schwärzung.

A. Becker.

56. **Precht,** J. und **Stenger,** E. — *„Energiewerte der chemischen Strahlung hinter Dreifarbenfiltern."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 332—334, 1905.

Ein lichtempfindlicher Körper, wie Bromsilbergelatine, nutzt von der zugestrahlten Energie nur einen gewissen Bruchteil aus, den die Verff. in vorliegender Arbeit zu messen versuchen. Da derselbe aber nicht direkt ermittelbar ist, muss sich die Beobachtung auf die Festlegung eines Zusammenhangs zwischen der Grösse der auffallenden Energie und der auf der Platte von ihr hervorgebrachten Dichtigkeit der Schwärzung nach dem Entwickeln beschränken. Dieser Weg ist tatsächlich erlaubt, da die nach Einwirkung des Entwicklers unter festgelegten Bedingungen reduzierte Silbermenge der chemisch ausgenutzten Energie proportional gesetzt werden kann, und da diese Silbermenge ihrerseits proportional ist der Grösse, die man als Dichtigkeit bezeichnet.

Die angestellten Versuche beziehen sich auf Perchromoplatten, die hinter Orange-, Grün- und Blaufiltern durch elektrische Glühlampen, die mit konstanter Spannung brennen, oder durch eine Hefnerlampe während

einer bestimmten Zeit in gegebenem Abstand bestrahlt und darnach in Eisenoxalat von 18° C. drei Minuten lang entwickelt werden. Die darnach erhaltenen Schwärzungen werden verglichen mit der zu ihrer Erzeugung notwendigen Energie, wie sie unter Beibehaltung der Strahlungsquellen von einer Rubensschen Thermosäule in gemessenem Abstand hinter den benutzten Lichtfiltern angezeigt wird.

Es findet sich zunächst, dass die von den Filtern durchgelassene Energie bezogen auf die Gesamtstrahlung eine verhältnismässig grosse und im übrigen von der Wahl des Filters abhängige ist. Die Werte sind:

	Strahlung hinter		
	Blaufilter	Grünfilter	Orangefilter
für Glühlampe	48,9 Proz.	64,5 Proz.	57,2 Proz.
„ Hefnerlampe	26,2 „	32,7 „	31,2 „

Für die Abhängigkeit der Dichtigkeit von der zugestrahlten Energie ergibt sich, dass die Dichtigkeit nahe proportional wächst mit dem Logarithmus der Energie. Die zur Erzeugung der gleichen Dichtigkeit erforderlichen Energiemengen sind für die angewandten Grün- und Blaufilter — der durchgelassene Spektralbereich ist bei Blau $\lambda = 415$ bis 475, bei Grün $\lambda = 515$ bis 575 — nahe gleich, während für dieselbe Dichte hinter dem Orangefilter — $\lambda = 580$ bis 680 — eine um etwa 20 Proz. grössere Energie aufgewandt werden muss, natürlich immer bezogen auf die benutzte Plattensorte. Die bei 1 Erg pro Sekunde geleisteter Strahlungsarbeit erhaltene Dichte wäre nach Umrechnung für Blau $5{,}2 \cdot 10^{-4}$, für Grün etwa 4,9 bis $5{,}6 \cdot 10^{-4}$, für Orange 3,7 bis $4{,}5 \cdot 10^{-4}$, oder es würde der auf jeder Platte leicht vorkommenden Dichte 1 ein Arbeitswert von etwa 1790 Erg pro Sek. entsprechen. Der kleinste Strahlungswert, der noch eine messbare Dichtigkeit ergibt unter den eingehaltenen Bedingungen, liegt für die Dichte 0,02 bei 124 Erg pro Sek. A. Becker.

57. Precht, J. und **Stenger,** E. — *„Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatine gegen weisses, grünes und orangerotes Licht.“* **Physik.** ZS., Bd. 6, p. 334—336, 1905.

Im Anschluss an die soeben besprochene Arbeit haben die Verff. auch für gewöhnliche Bromsilbergelatine die Beziehungen zwischen eingestrahlter Energie und Dichtigkeit des Silberniederschlags — diesmal für 2 Minuten lange Entwickelungsdauer in Eisenoxalat — festgestellt, einmal für weisses Licht und einmal für solches, das ein Grün- oder Orangefilter passiert hat. Die Beobachtungsweise ist die früher beschriebene. Es werden zunächst die Energiewerte ermittelt, welche auf der Platte noch eben wahrnehmbare Schwärzung hervorrufen, die sogenannten Schwellenwerte; dann wird der Zusammenhang zwischen zunehmender Dichtigkeit und erforderlicher Energie bis zum Maximum der Dichte und dem Beginn der Solarisation studiert. Die erhaltenen Resultate sind kurz die in der Tabelle gegebenen:

Licht	Schwellenwert Erg/Sek.	Energie für Dichte 1 Erg/Sek.	Energie bei Beginn des Maxim. Erg/Sek.	der Solarisat. Erg/Sek.
Weiss . . .	4	1054	$54 \cdot 10^3$	$1979 \cdot 10^3$
Grün . . .	698	$2255 \cdot 10^2$	$2553 \cdot 10^3$	$304500 \cdot 10^3$
Orange . .	1239	$4296 \cdot 10^2$	$7923 \cdot 10^3$	$270000 \cdot 10^3$

Zu bemerken ist, dass insbesondere bei grüner und orangefarbener Belichtung der Anstieg der Dichtigkeit immer so langsam erfolgt, dass die angegebenen Energiewerte hierfür auf exakte Gültigkeit keinen grossen Anspruch machen können; jedenfalls geben sie aber der Grössenordnung nach ein richtiges Bild der Erscheinung. A. Becker.

Chemie.

58. **Valentiner**, S. und **Schmidt**, R. — *„Über eine neue Methode der Darstellung von Neon, Krypton und Xenon."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 187–197. 1905.

Eine ausführlichere Mitteilung über die Darstellung von Neon, Krypton und Xenon, über welche bereits in den Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. kurz berichtet wurde (s. Bd. II, Ref. No. 1489).

Autoreferat (R. Schmidt).

59. **Zambonini**, F. — *„Beiträge zur krystallographischen Kenntnis einiger anorganischer Verbindungen."* ZS. f. Krystallog., Bd. 41, p. 53–62, 1905.

Untersucht wurden die folgenden Verbindungen: Kaliumstannat, Kaliumplumbat und Kaliumplatinat mit der allgemeinen Formel $M(OH)_6K_2$.

Alle drei sind rhomboëdrisch, untereinander isomorph, positiv doppelbrechend und spaltbar nach der Basis.

Ferner untersuchte der Verf. das Rubidiumfluoborat BoF_4Rb., spez. Gew. 2·820 bei 20°, rhombisch, analog dem Kaliumfluoborat; beide sind formähnlich den K- und Rb-perchloraten, -perjodaten und -permanganaten.

Das Strontiumwolframat und das Baryumwolframat sind tetragonal und schliessen sich eng den Ca, Sr, Ba-molybdaten und -wolframaten an.

D'Ans.

60. **Abegg**, R. und **Spencer**, J. F. — *„Zur Kenntnis der Thalliumoxalate."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 406–414, 1905.

1. Thallooxalat. Es wurde die Löslichkeit dieses Salzes in Lösungen zunehmender Konzentration von $TlNO_3$ und $K_2C_2O_4$ bestimmt. $TlNO_3$ vermindert die Löslichkeit stark; $K_2C_2O_4$ erniedrigt sie zuerst gleichfalls, erhöht sie dann jedoch ständig, infolge Bildung eines Thallooxalatkomplexes. Zur näheren Kenntnis dieses Komplexes ist das Löslichkeitsprodukt $L = (Tl)^2(C_2O_4)^{\cdot\cdot}$ erforderlich, das man aus der Löslichkeit nicht direkt bestimmen kann, so dass die Konzentrationen der Tl- und C_2O_4-Ionen direkt zu ermitteln war. Für die Berechnung der Tl-Konzentration aus den E.M.KK. ist die Kombination $Tl(TlNO_3)Tl_2C_2O_4/Tl$ nicht geeignet, weil die Elektrode $Tl/TlNO_3$ sich durchaus nicht der Theorie entsprechend verhält. Auch eine Elektrode dritter Art führte nicht zum Ziel. Dagegen liessen sich die C_2O_4''-Konzentrationen mit Hilfe der $Ag/Ag_2C_2O_4$-Elektrode ermitteln und dann — unter bestimmten Annahmen über die Dissoziation von Thallooxalat — das Löslichkeitsprodukt

$$(Tl^{\cdot})^2 \cdot (C_2O_4)'' = 1{,}38 . 10^{-5}$$

berechnen. Die Stabilitätskonstante K des Komplexes $(TlC_2O_4)'$ ergibt sich weiterhin zu

$$K = \frac{(TlC_2O_4)'}{(Tl^{\cdot}) \cdot (C_2O_4)''} = 108.$$

Eine angenäherte Feststellung der Konzentration der verschiedenen Ionenarten in den Lösungen mit Kaliumoxalatüberschuss ist durch diese Grössen ermöglicht. Das elektrische Leitvermögen des Thallooxalates ist bei höheren

Konzentrationen geringer als das von $K_2C_2O_4$, bei kleinen Konzentrationen grösser und geht schliesslich — wahrscheinlich wegen Hydrolyse — über den aus den Beweglichkeiten der Ionen berechneten Grenzwert hinaus. Dies lässt darauf schliessen, dass TlOH eine schwache Base ist.

2. Thallioxalat wird durch reines Wasser hydrolytisch gespalten; seine Löslichkeit in $K_2C_2O_4$-Lösungen ist gering, demnach also auch seine Tendenz zur Komplexbildung. Übrigens sind Thalliionen in Gegenwart von Oxalat nicht dauernd beständig, indem Reduktion eintritt unter Bildung von CO_2, die sich event. mit dem gelösten Oxalat ins Gleichgewicht setzt.

Koppel.

61. Wöhler, L. und **König,** J. — *„Die Oxyde des Palladiums."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 323—349, 1905.

Das in der gewöhnlichen Weise dargestellte Palladiumdioxydhydrat ist stets alkalihaltig; ein reines Produkt erhält man durch Ozon und durch anodische Oxydation schwach saurer Nitratlösungen. Das Dioxydhydrat zerfällt selbst bei 0°; bei 200° geht das trockene Dioxyd in Luft und Sauerstoffatmosphäre in Oxydul über. Die Existenz eines früher beschriebenen Pd_2O_5 konnte nicht bestätigt werden. Die einfachste Darstellungsweise für Palladiumoxydulhydrat ist Hydrolyse seines Nitrates. Das Oxydulhydrat wird erst oberhalb 800° ganz wasserfrei. Es wurde weiterhin die Zersetzung des Palladiumoxyduls in verschiedenen Atmosphären untersucht und auch der Nachweis erbracht, das Palladiumsuboxydul Pd_4O nicht existiert.

Koppel.

62. Rosenheim, A. und **Braun,** H. J. — *„Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 311—322, 1905.

Zur Darstellung des reinen metallischen Molybdäns, das als Ausgangsmaterial für die Halogenverbindungen dienen sollte, wurde das Goldschmidtsche Verfahren angewendet, das auch gute Resultate ergab, wenn dem Aluminiummolybdänsäuregemisch zur Verminderung der Heftigkeit der Reaktion Kalziumfluorid zugesetzt und ausserdem der Tiegel mit dem Reaktionsgemisch durch Thermit von aussen stark erhitzt wurde. Das in bekannter Weise bereitete Molybdäntrichlorid liefert im Ammoniakstrom bei 340° die schwarze Verbindung $Mo_2(NH_2)_3Cl_3$, bei 600° eine graue, nicht einheitliche Substanz, bei 760° das Molybdännitrid Mo_3N_2. Mit wässerigem Ammoniak erhält man $MoO_2(NH_2(OH) \cdot H_2O$; mit flüssigem Ammoniak entsteht $Mo_2(NH_2)_3 \cdot Cl_3 \cdot 10NH_3$, das leicht in $Mo_2(NH_2)_3Cl_3$ übergeht. Aus dem Tribromid konnten keine stickstoffhaltigen Produkte erhalten werden. Durch Elektroreduktion einer salzsauren Molybdänsäurelösung wird eine rote Molybdäntrichloridlösung erhalten, aus der beim Zusatz von Alkalifluoriden die schwerlöslichen Doppelfluoride $KMoF_4 \cdot H_2O$, $(NH_4)MoF_4 \cdot H_2O$ $(NH_4)_3Mo_2F_9 \cdot 2H_2O$ entstehen. Auch $(NH_4)_2 MoBr_5 \cdot H_2O$ konnte in ähnlicher Weise erhalten werden.

Koppel.

63. Junius, A. — *„Beiträge zur Kenntnis der Molybdate."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 428—448, 1905.

Um zwischen den aufgestellten Formeln für Paramolybdate $3R_2O:7MoO_3$ und $5R_2O:12MoO_3$ zu entscheiden, analysiert der Verf. das Thallium- und Baryumparamolybdat, welche für 5:12 sprechen. Von Pb, Cd und Ag wurden keine Paramolybdate erhalten.

Bei der Elektrolyse von Natrium-, Kalium- und Ammoniummolybdatlösung mit Diaphragma wurde — wie zu erwarten — anodisch Paramolyb-

dat, Tri- und Tetramolybdat erhalten, je nach den Versuchsbedingungen. Im Verhalten gegen Indikatoren unterscheidet sich Natriumparawolframat von dem entsprechenden Molybdat; während sich das elektrische Leitververmögen des Paramolybdates beim Erhitzen nur wenig ändert, nimmt das des Wolframates ganz erheblich zu. Koppel.

64. **Ruer,** Rudolf und **Levin,** Max. — *„Zur Kenntnis der Zirkonschwefelsäuren.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 449—455, 1905.

Es wurde früher (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 42, p. 87, 1904) der Nachweis erbracht, dass sogenanntes neutrales Zirkonsulfat in Lösung als Zirkonschwefelsäure zu betrachten sei. Jetzt zeigen die Verff., dass auch dann in Lösung komplexe Zirkonschwefelsäuren anzunehmen sind, wenn relativ weniger Schwefelsäure als in neutralem Sulfat vorhanden ist. Eine zirkonreiche Zirkonschwefelsäure erhält man beim Absättigen von $Zr(SO_4)_2$ mit Zirkonhydroxyd. Koppel.

65. **Binet du Jassonneix.** — *„Sur la réduction par le bore amorphe de l'oxyde de thorium et sur la préparation de deux borures de thorium.“* C. R., t. 141, p. 191—193, 1905.

Par fusion du mélange de thorine et de bore au four électrique on obtient des fontes dont on peut extraire les borures ThB_4 et ThB_6.
C. Marie.

66. **Kreider,** J. L. — *„Das Verhalten der typischen wasserhaltigen Bromide beim Erhitzen in Bromwasserstoff.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 350—360, 1905.

Baryumbromid ($BaBr_2 \cdot 2H_2O$), Magnesiumbromid ($MgBr_2 \cdot 6H_2O$) und Aluminiumbromid ($AlBr_3 \cdot 6H_2O$) wurden einerseits in Luft, andererseits in Bromwasserstoffgas auch verschiedene Temperaturen erhitzt und ihr Verlust an Wasser und Bromwasserstoff bestimmt. Beim Bariumbromid entweicht das Wasser zwischen 70^0 und 160^0 in beiden Atmosphären gleichförmig, HBr-Verlust tritt nicht auf. Anders beim Magnesiumbromid; hier ist in Luft der Wasserverlust grösser als in HBr und das Gleiche gilt für den HBr-Verlust, der allerdings bis 200^0 überhaupt nur unbedeutend ist und dann erst (in Luft) grössere Werte annimmt. Aluminiumbromid verliert von 100^0 an Wasser und Bromwasserstoff in beiden Atmosphären, doch wird durch die Bromwasserstoffatmosphäre der Verlust an beiden Stoffen stark vermindert. Während bei $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ und $AlBr_3 \cdot 6H_2O$ alles Wasser dieselbe Funktion ausübt, scheint beim $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ $^1/_3$ des Wassers weniger fest gebunden zu sein. Mit Hilfe von vierwertigem Sauerstoff lassen sich Strukturformeln aufstellen, die sowohl die verschiedenen Funktionen des Wassers als auch den verschiedenen Einfluss der HBr-Atmosphäre plausibel erscheinen lassen. Koppel.

67. **McIntosh,** D. — *„The Basic Properties of Oxygen at Low Temperatures. Additive Compounds of the Halogens with Organic Substances containing Oxygen.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 784—794, 1905.

It has been already shown (Walker, McIntosh and Archibald, Trans. Chem. Soc., 85, p. 1098, 1904; Archibald and McIntosh, Trans. Chem. Soc., 85, p. 919, 1904; cf. These Abstracts, No. 105 u. 1073, 1905) that at low temperatures definite compounds were formed by the union of organic compounds containing oxygen with the halogen hydrides. The work now described is a continuation of these low temperature experiments using the

halogens, chlorine and bromine in place of their hydrides, and a number of definite compounds have been isolated and analysed. These with their respective melting-points are contained in the following table:

With methyl alcohol	CH_4OBr	M.P. -55^0
With ethyl alcohol	C_2H_6OBr	„ -61^0
With ethyl ether	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\rangle OCl_2$	„ -51^0
With ethyl ether	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\rangle OBr_2$	„ -40^0
With methyl ether	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle OBr_2$	„ -68^0
With acetone	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle COCl_2$	„ -53^0
With acetone	$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle CO\right)_3Br_3$	„ -12^0
With ethyl acetate	$CH_3 \cdot CO_2(C_2H_5)Cl_3$	„ -64^0
With ethyl acetate	$CH_3\ CO_2(C_2H_5)Br_3$	„ -39^0
With acetaldehyde	$(CH_3 \cdot CHO)_3Cl_2(?)$	„ -11^0

The evolution of a small amount of leat accompanies the formation of these compounds, which have definite melting-points and crystallise in needles or prisms. At a low temperature (-80^0) no substitution occurs, only additive compounds being produced.

The question of variable valency of the elements is briefly discussed from the point of view of the results obtained, and of the formation of polymeric compounds. E. W. Lewis.

68. **Lovén,** J. M. — „*Beiträge zur Kenntnis der optisch-aktiven Phenyläthylamine (α-Aminäthylbenzole).*“ Journ. f. prakt. Chem., 72, p. 307 bis 314, 1905.

Die Spaltung des razemischen Phenyläthylamins hat Verf. früher allerdings in nicht guter Ausbeute durch Überführung in das Bitartrat bewirkt (Ber. 29, p. 43 u. 2313, 1896). Das schwerer lösliche d-Bitartrat der l-Base wurde so rein gewonnen.

Spätere Versuche von Pope und Harvey mit Camphersulfosäure hatten keinen Erfolg. Mit Hilfe der Bromcamphersulfosäure erhielten Kipping und Hunter kleine Mengen der l-Base.

Markwald und Meth (Ber. 38, p. 301, 1905) benutzten die verschiedene Schnelligkeit, mit welcher d- und l-Base mit Chinasäure unter Amidierung reagierte, zur Spaltung der razemischen Base. Dem Verf. gelang beim Wiederaufnehmen der Arbeit eine bequemere Spaltung mit Hilfe der l-Apfelsäure.

Hier scheidet sich das schwerer lösliche (1 Teil Salz in 18.1 Teilen H_2O bei 10^0) Bimalat der d-Base aus, während das Salz der l-Base sehr leicht löslich ist. Doch bildet es leicht Mischkristalle mit dem ersten Salz, welche erst bei mehrmaligem Umkristallisieren gespalten werden können.

Aus dem leicht löslichen Anteil gelingt die Darstellung der l-Base über das Bitartrat. Hier wurde das Auftreten kristallwasserhaltiger meta-

stabiler Formen beobachtet, die bei Berührung mit dem wasserfreien Salz und auch spontan, besonders bei höherer Temperatur, in die wasserfreie Form übergehen. Die gut ausgebildeten monosymmetrischen Kristalle zeigen Hemimorphismus. Es wurde die spezifische Drehung der d- und l-Base nahezu übereinstimmend gefunden:

$$d\text{-}CH_3 \cdot C^*HNH_2C_6H_5[\alpha]_D^{22} = +40.27$$
$$l\text{-}CH_3C^*HNH_2C_6H_5[\alpha]_D^{6} = -39.72.$$

Aus dem Bitartrat lässt sich durch Neutralisation mit K_2CO_3 und Zusatz von Kaliumcyanat KCNO direkt das Phenyläthylcarbamid erhalten, welches bei der l-Base in alkalischer Lösung mit der Verdünnung zunehmende Linksdrehung zeigte.

Lund, Universitätslaboratorium. H. Grossmann.

69. Goldschmidt, Carl. — „*Quantitative Bestimmung des Formaldehyds.*" Journ. f. prakt. Chem., 72, p. 444—445, 1905.

Enthält eine Übersicht über die in Anwendung kommenden Bestimmungsmethoden des Formaldehyds.

Näheres findet sich in der Schrift des Verf. „Formaldehyd". Bonn 1903. H. Grossmann.

70. Colson, A. — „*Sur un sulfate chromique dont l'acide est partiellement dissimulé.*" C. R., t. 141, p. 119—121, 1905.

La dissolution obtenue en traitant à froid l'hydrate vert de sesquioxyde de chrome par l'acide sulfurique étendu contient un sulfate dont une partie seulement de l'acide est précipitable immédiatement au chlorure de baryum. L'auteur montre au moyen de formules de constitution que la présence d'acide sulfurique dissimulé au chlorure de baryum est due à la formation d'un chlorosulfate dérive de l'oxyde condensé

$$O\langle\begin{matrix}Cr(OH)_2\\Cr(OH)_2\end{matrix}$$

et ayant pour formule

$$\begin{matrix}Cl \cdot Cr{-}SO_4H\\ \rangle O\\ Cl_2Cr\end{matrix}$$

La précipitation par $BaCl_2$ de l'acide sulfurique qu'il contient exige la destruction de l'oxyde condensé dont il dérive et le travail de destruction nécessaire s'oppose à l'action ultérieure du $BaCl_2$. Cette action n'est d'ailleurs que retardée et avec le temps ou en augmentant la concentration du $BaCl_2$ la decomposition du chlorosulfate se continue. La resistance aux sels de baryum n'est donc qu'une propriété relative. C. Marie.

71. Colson, A. — „*Sur les variations de la fonction basique dans les sels de chrôme.*" C. R., t. 141, p. 331—333, 1905.

L'oxyde condensé $O : Cr_2(OH)_4$ donne un acétate correspondant

$$O : Cr_2(C_2H_3O_2)_4,\ 2\ H_2O$$

dans lequel l'oxyde de chrôme n'est plus déplacé immédiatement par la potasse; ce phénomène est sans doute du à une différence de constitution entre l'oxyde générateur du sel et l'oxyde qui se précipite par la potasse.

Les transformations lentes de l'oxyde chromique vert sont fréquentes; l'oxyde précipité devient avec le temps moins soluble dans les acides. Les sels en solution, par exemple le sulfate $Cr_2(SO_4)_3$, s'altèrent également avec le temps.

Ces transformations sont très lentes: vers 15 ^{0} elles ne sont pas terminées au bout d'une année. Elles se manifestent par un changement dans la densité et dans la chaleur de décomposition par la potasse.

C. Marie.

Varia.

72. **Laine,** V. J. — *„Über ‚abgestimmte' Lichttelegraphie."* Physik. ZS., Bd. **6**, p. 282—283. 1905.

Der Verf. hat sich ein System ausgedacht, mit dem es gelingen soll, die Lichttelegraphie in der Weise zu verbessern, dass damit das Telegraphengeheimnis in gewissem Grade gesichert würde. Er lässt die in die Ferne zu sendenden Lichtstrahlen zunächst durch geeignet gewählte Farbenfilter gehen und beobachtet dieselben am Empfangsort wieder mit einem Farbenfilter. Es ist vorteilhaft, abwechselnd zwei Sendefilter zu benutzen, die beide nahe gleiche Spektralgebiete durchlassen, welch letztere in den beiden Filtern nur verschiedene Ausdehnung haben, wie z. B. zwei rotgelbe Platten, von denen die eine das violette Ende des Spektrums bis 0,52 μ, die andere bis 0,47 μ absorbiert. Während das blosse Auge diese beiden Nüancen kaum zu unterscheiden vermöchte, zeigt die Beobachtung mit einem Empfangsfilter, welches das Rot von 0,7 μ bis 0,52 μ absorbiert, wesentliche Verschiedenheiten, indem das Licht des erstgenannten Filters hellrot und das des zweiten nahe weiss erscheint, da das hindurchgelassene Rot und Blaugrün Komplementärfarben sind. Auf diese Weise gestattet die Benutzung des abgepassten Empfangsfilters die deutliche Unterscheidung der sich abwechselnden Zeichen, während diese jedem anderen Beobachter unverständlich blieben, da derselbe immer ein und dasselbe Zeichen zu sehen wähnte. Ähnliche Filterkombinationen lassen sich in grösserer Zahl zusammenstellen; indes scheint, wie auch Verf. hervorhebt, in der durch die Absorptionen herbeigeführten beträchtlichen Lichtschwächung eine besondere Schwierigkeit für die Verwendung der Methode auf grössere Entfernungen zu liegen.

A. Becker.

73. **Viola,** C. — *„Über das Grundgesetz der Kristalle."* Centrbl. f. Min., p. 225—236, 1905.

Der Verf. verteidigt seine diesbezüglichen Ansichten (Grundzüge der Kristallographie, Leipzig, 1904), die auf den Grundgedanken beruhen, dass die Kohäsion mit der Richtung im Kristall sich ändert und es Richtungen gibt, wo die Kohäsion minimale Werte besitzt und dass das Wachstum der Grundgestalt der Kristalle senkrecht zu ihren Flächen proportional ist, der Kohäsion, die senkrecht zu diesen Flächen wirkt, gegen die Einwände von Fr. Becke (Tschermaks Min. u. Petr. Mitt., 23, p. 462, 1904) und von H. Hilton, Nature, 71, p. 310.

D'Ans.

74. **Nakamura,** S. — *„Über einen Quarzhalbschattenapparat."* Centrlbl. f. Min., p. 267—279, 1905.

Der Apparat besteht im wesentlichen wie der Soleilsche aus zwei entgegengesetzt drehenden Quarzplatten, die aber nach der gewünschten Empfindlichkeit nur $^1/_5$—$^1/_{25}$ mm dick sind.

Für verschiedene Fälle wird dann mathematisch die Empfindlichkeit und die Intensität des Gesichtsfeldes abgeleitet und besprochen, ferner die Anwendbarkeit des Apparates für die Messung des optischen Drehungsvermögens.

D'Ans.

Bücherbesprechungen.

75. **Arndt,** Kurt. — *„Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie."* II. Aufl., 48 S., Berlin, Mayer & Müller, 1905. Preis 0,80 Mk.

Das kleine Büchlein gibt auf 48 Seiten eine zwar gedrängte, aber klare Übersicht über das ganze Gebiet der physikalischen Chemie in Form von Lehrsätzen, welche durch passende Beispiele erläutert werden.

Wenn auch ein derartiges Buch natürlich in keiner Weise ein Studium der Einzelerscheinungen ersetzt, sondern, wie es auch die Absicht des Verfs. ist, als eine Einführung zum Studium der grösseren Werke betrachtet werden soll, so hat auch eine derartige Zusammenstellung einen gewissen didaktischen Wert. Besonders erfreulich ist, dass auf dem engen Raum auch das Historische nicht zu kurz gekommen ist, denn in vielen Fällen ist dem Namen der Entdecker die Jahreszahl beigefügt. Den Beifall, den die erste Auflage gefunden, kann man auch der zweiten erweiterten und vermehrten wünschen. H. Grossmann.

76. **Baly,** E. C. C. — *„Spectroscopy."* London, 1905: Longmans, Green & Co., p. 568, price 10 s. 6 d.

This excellent book, one of Sir William Ramsays „Text Books of Physical Chemistry" Series, supplies a long-felt need for a description in English of modern spectroscopic methods and results. We know of no other publication in our language which covers any considerable portion of the same range with any approach to adequateness. The completeness of the scope of the work may be judged by a résumé of the subject matter of the chapters.

First come two introductory chapters, which are a brief and much condensed history of the principles on which spectroscopy is founded, and the steps by which they were arrived at. Chapters III, IV, and V describe the elements of the prism spectroscope and its practical manipulation. Chapters VI and VII deal with the diffraction grating, including the general theory and very complete descriptions of the mounting and use of grating spectrographs. Chapter VIII gives a description of the methods of work in the infra-red and ultra-violet regions, and deals very fully with Langley's work with the spectro-bolometer and Rubens' application of the method of isolating the extreme infra-red rays by utilising the residual rays from quartz, fluorite, sylvin, and rocksalt. Chapter IX deals with the modern interference methods of Michelson, Fabry and Perot, and Lummer, and gives a complete list of the wave-lengths determined by Fabry and Perot by the absolute method of measurement in which they followed an improved on Michelson's work in the same direction. The importance of these measurements can hardly be over-estimated since the demonstration by Kayser (which is well epitomised in this chapter) of the presence of errors in Rowland's measurements of wave-lengths by the coincidence method.

Chapter X deals with the efficiency of the spectroscope. A good deal of laborious work has been done of late years in this direction, on lines determined by Lord Rayleigh's early fundamental conception of resolving power, and Schuster's later consideration of the purity of the spectrum. Wadsworth has taken into account the factors of width of lines which it is desired to observe, and (in the case of prism spectroscopes) the absorption of the prisms, the latter factor being of great importance in multiple prism spectroscopes. This work is well described.

Chapter XI deals chiefly with the preparation of photographic plates for spectrum photography, and will be found very valuable by those wishing to work in regions for which the plates of commerce are inapplicable.

Chapter XII gives the various means for the production of spectra, and includes a brief but good description of the absorption spectra of organic compounds, and the valuable indication afforded by them of the molecular structure of such bodies.

Chapter XIII treats of the structure of continuous banded and line spectra and the minute structure of isolated lines.

Chapter XIV deals solely with the Zeeman effect: chapter XV with series of lines in spectra (which is very fully treated), and chapter XVI with change of wave-length by pressure and the Doppler effect, with a brief notice of the latter's application to stellar spectroscopy.

Chapter XVII, by a happy inspiration, consists of a complete description, with ample drawings, of Rowland's grating ruling engine. A careful following out of the detailed drawings and description is quite a little education in the design of accurate instruments of measurement, while it will teach those lucky enough to possess a good grating to treat it with due reverence.

One finds throughout, especially in points of practical manipulation, evidence of the hand of an actual worker, and everywhere the author has made a point of giving some description of the actual apparatus and precise method of working.

There are few points on which present-day workers in spectroscopy will consult this work in vain, and wherever limitation of space prevents the adequate treatment of any portion, ample references to the original sources are given. F. Twyman.

77. **Berndt,** Georg W. — *„Physikalisches Praktikum, I.“* XIX und 309 S., Halle a. S., C. Marhold, 1906, Preis 4 Mk.

Das Werk ist aus mehrjähriger Tätigkeit des Verfassers in verschiedenen physikalischen Laboratorien, zuletzt als Laboratoriumsvorstand am Physik. Labor. des Friedrichs-Polytechnikums in Cöthen (Anhalt) hervorgegangen, um Studenten, die zum erstenmal praktisch arbeiten, einen geeigneten Leitfaden in die Hand zu geben, da das bis jetzt benutzte Physikalische Praktikum von Kohlrausch bereits zu viel an Kenntnissen voraussetzt und in den praktischen Hinweisungen zu knapp gehalten ist.

Verfasser setzt ein Minimum an physikalischen Kenntnissen voraus. Deshalb wird jeder vorkommende und neu auftretende Begriff knapp, aber mit möglichster Klarheit, erläutert, schwierige Begriffe durch Analogiebeispiele dem Verständnis näher gebracht. Eine solche theoretische Einleitung geht jeder Aufgabe, bezw. Aufgabengruppe voraus. Es folgt dann eine kurze durch Skizzen erläuterte Beschreibung der zu benutzenden Apparate, sowie eine ausführliche Anweisung zur Ausführung des Versuchs. Den Schluss bildet ein vollständig durchgeführtes Beispiel mit sämtlichen Messungsresultaten, da nach Ansicht des Verf. ein solches unter Umständen mehr erklärt als ein Seiten langer Text.

Der vorliegende erste Teil umfasst die Messungen aus den Gebieten der Mechanik, Akustik, Wärme und Optik. Ein zweiter Teil, der die elektrischen und magnetischen Messungen behandelt, wird voraussichtlich im Frühjahr nächsten Jahres erscheinen. Autoreferat.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. Januar 1906. No. 2.

Physik.

78. **Eve**, A. S. — „*On the Radioactive Matter present in the Atmosphere.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 98—112, 1905.

The main objects of the author's investigations were

1. to estimate the amount of radioactive matter present in a known volume of the atmosphere, measured in terms of the mass of radium required to maintain the supply constant;
2. to ascertain if the natural ionization of the air can be entirely attributed to the radioactive matter present in the atmosphere;
3. to determine the rate of formation of ions due to the active matter in the air;
4. to find the distance from which active matter can be collected on a wire maintained at a high negative potential.

The summary of results is as follows:

1. an estimate of the amount of radium required to maintain a steady supply of the emanation in one cubic kilometre of air near the earth's surface lies between 0,14 gm and 0,49 gm;
2. this amount of emanation and its successive products cause a production of ions at the rate of about 9 · 6 per cubic centimetre per second;
3. the radium emanation of the air is probably sufficient to account wholly for the natural ionization observed in large closed vessels consisting of non-radioactive materials, and for the rate of production of the ions in the atmosphere near the earth;
4. the collecting distance of a wire charged to — 10000 volts is about 40 to 80 cms. The active matter derived from the carriers is not drawn in appreciable quantities from still air at a greater distance;
5. assuming that the radium in the earth is equally distributed in amounts sufficient to maintain the temperature gradients actually observed in the earth, the radium emanation in the air is derived from an average depth estimated to be between 5 and 17 metres.

In conclusion the author expresses the hope that the experiments will be repeated elsewhere, his estimates and results being based on the assumption that the conditions at Montreal are normal, and represent the average. W. W. Taylor.

79. **Rutherford**, E. — „*Some Properties of the α Rays from Radium.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 163—176, 1905.

In the present paper Professor Rutherford gives the preliminary results of an investigation of the velocity and ratio e/m of the α particle expelled from radium. The amount of the magnetic deviation has been measured, but the electric deviation has not yet been determined with sufficient accuracy. In order to obtain results of a definite character, a thin film of radioactive matter of one kind was employed, viz. a wire made active by exposure to the radium emanation, giving α rays from radium. C.

1. Magnetic deflexion of the α rays. The α rays from radium C are the most penetrating of those emitted from the various products of radium, and, probably, have the greatest velocity. The values found are

$$\frac{mv}{e} = 3{,}98 \times 10^5,$$

$v = 2{,}6 \times 10^9$ cms. per second and $e/m = 6{,}5 \times 10^3$ electromagnetic units.
2. Decrease of velocity of the α particle in passing through matter. A clear photographic impression was obtained through twelve layers of aluminium foil of 0,00031 cm. thickness, but none through thirteen layers; the photographic effect, like the ionizing effect ceases very abruptly. The velocity is reduced 36 per cent. after passing through 0,0037 cm. of aluminium. As a first approximation, it may be concluded that the same proportion of the total energy is abstracted in passing through successive layers of aluminium foil.
3. Velocity of the α rays from other products. The velocity of the α particle emitted from the other radioactive products can be deduced if the maximum range of its ionization in air is known, and the velocity of the α particle from radium C is also known. These values are shown in the following table

Product	Maximum range of α particles in air	Velocity of α particles
Radium . .	3 cms.	0,82 V_0
Emanation .	3,8 or 4,4 cms.	0,87 or 0,90 V_0
Radium A .	4,4 or 3,8 cms.	0,90 or 0,87 V_0
Radium C .	6,7 cms.	1,00 V_0

4. Range of ionization and photographic action in air. The abrupt falling off of the photographic impression is apparently connected with the corresponding falling off of the ionization in air. Each layer of the aluminium foil corresponds to 0,54 cm. of air, the 12 layers, therefore, to 6,5 cms. of air; whilst Bragg found that the α rays from Radium C ionize the air for a distance 6,7 cms., and then the ionization falls off very rapidly. It may be concluded that the α rays cease to produce ionization in gases, and to effect a photographic plate when the velocity of the α particles falls below a certain fixed value, which is the same in each case and is about $1{,}5 \times 10^9$ cms. per second, the particle still possessing 40 per cent. of its initial energy of projection at this stage.
5. Range of phosphorescent action in air. This is shown to be practically the same as the ionizing and photographic action. the range in air for zinc sulphide being 6,7 cms., for barium platinocyanide 6,8 cms., and for willemite 6,4 cms. It is probable that the production of ions in the phosphorescent material, and in the photographic film would cease at the velocity at which the α

particle is unable to ionize a gas. The photographic and phosphorescent effects are, thus, primarily a result of ionization, though secondary actions may influence the effects observed.

6. Rayless changes. The results show that α particles from the radioactive substances are projected with an average velocity not more than 30 per cent. greater than the critical velocity below which they cease to produce ionizing, photographic, or phosphorescent action. A similar disintegration of matter may be taking place in other substances at a rate much greater than in uranium, without producing much electrical effect, provided the α particles are projected below the critical velocity. Similarly the numerous rayless products which have been observed may undergo disintegration of a similar character to the products which obviously emit α rays. These considerations have an important bearing on the question of whether matter in general is radioactive.

W. W. Taylor.

80. **Rutherford**, E. — „*Charge carried by the α and β rays of Radium.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 193—208, 1905.

It having been previously shown that the α rays from radium carry a positive charge, the author has devised a method of measuring the charge, and so of estimating the number of α particles expelled from a known quantity of radium. The disturbance due to the β rays can be avoided by using radium at its minimum activity. On the assumption that each α particle carries the same charge as an ion, $3{,}4 \times 10^{-10}$ electrostatic units, and that the composition of the compound employed is $RaBr_2$, the total number of α particles expelled per second from 1 gram of radium at its minimum activity is $6{,}2 \times 10^{10}$, and from 1 gram of radium in radioactive equilibrium $2{,}5 \times 10^{11}$. This number is in good agreement with the value 2×10^{11}, previously deduced from direct data, based on the heating effect of radium and the observed volume of the emanation.

Charge carried by the β rays.

The total number of β particles emitted from radium in equilibrium should be equal to the number of α particles expelled at its minimum activity, when the emanation and its further products are absent. The mean value of the experimental determinations of the total number of β particles expelled from 1 gram of radium per second is $7{,}3 \times 10^{10}$; the number of α particles, as mentioned above is $6{,}2 \times 10^{10}$.

The results indicate that four α particles are expelled from radium in radioactive equilibrium for each β particle, and confirm the theory of successive changes.

Deductions from the results.

The magnitude of other important physical constants in radioactivity can be directly deduced from the total number of α particles expelled per second from 1 gram of radium. Thus the average life of radium is 1850 years; the volume of the emanation to be obtained from 1 gram of radium is 0,83 cubic millimetres (Ramsay and Soddy by experiment found the volume to be about 1 cubic millimetre); the heating effect of radium is calculated to be 126 gram-calories per gram per hour, in fairly good agreement with Curie and Laborde's determination of 100 gram-calories. The average number of Ions produced by an α particle is 86 000; the range in air for the α particles being about 3,0 cms., the number of ions produced per cm. of path in air at normal pressure and

temperature is thus 29 000, at a pressure of 1 mm. of mercury it is 38. Finally, the energy required to produce an ion can be deduced if the range of velocity, over which the α particles ionize the gas, is known; this the author has recently determined (abstract no. 79), and the average energy required is $2{,}7 \times 10^{-11}$ erg. W. W. Taylor.

81. **Rudge**, W. A. D. — *„The Properties of Radium in Minute Quantities."* Phil. Mag. (6), 10, p. 183, 1905.

In a note the author states that a film of radium barium bromide on a glass plate, produced by evaporation of a dilute aqueous solution is as active at the present time, seventeen months after preparation, as it was a week after preparation. W. W. Taylor.

82. **Mache**, H. und **Meyer**, S. — *„Über die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie."* Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 891-897, 1905.

In gleicher Weise, wie die Verff. die Thermen der wichtigsten böhmischen Bäder in bezug auf ihren Emanationsgehalt untersucht haben, wurden einige Quellen der Wiener Thermenlinie Fischau, Vöslau, Baden auf ihr radioaktives Verhalten geprüft.

Es ergab sich, dass die Badener Quellen einen ausnehmend grossen Emanationsgehalt gegenüber den aus derselben Thermenspalte ausbrechenden Wässern von Vöslau und Fischau aufweisen. Ob derselbe mit dem Schwefelgehalt des dortigen Wassers zusammenhängt, oder in anderen geologischen Verhältnissen seinen Grund hat, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden.

In allen untersuchten Quellen ist das Verhältnis des Emanationsgehaltes gleicher Volumina von Wasser und Gas angenähert das gleiche, dem normalen Gleichgewichtszustande bei niedrigeren Temperaturen entsprechend. Im Hinblick auf diesen Umstand sind die Beobachtungen von F. Henrich bemerkenswert, nach dessen Beobachtungen der Emanationsgehalt der Wiesbadener Thermalquellen im Verhältnis zu dem in deren Abgasen abnorm niedrig ist.

Es scheint dies darauf hinzudeuten, dass in Wiesbaden im Gegensatze zu allen bisherigen Beobachtungen nicht das Wasser, sondern das Gas das primär aktive ist und das Wasser seinen Emanationsgehalt dem aufsteigenden Gas entnimmt. R. Kremann.

83. v. **Lerch**, Fr. — *„Über das Th-X und die induzierte Thoraktivität."* Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 899—929, 1905.

Nach Versuchen des Verf. lässt sich aus saurer Lösung durch Metalle und durch Elektrolyse kein Th-X ausfällen, sondern es scheidet sich nur induzierte Aktivität ab. Dagegen gelingt die Thor-X-Abscheidung aus alkalischer Lösung.

Der Verf. erhielt aktive Niederschläge, die langsamer als in einer Stunde und schneller als in 10,6 Stunden auf ihren halben Wert sinken. Der Verf. erklärt dies durch Superposition zweier aktiver Niederschläge, von denen der eine eine halbe Lebensdauer von 1 Stunde (Thorium B), der andere eine solche von 10,6 Stunden (Thorium A) besitzt. Wie durch direkte Abtrennung gezeigt werden konnte, ist die Menge von Thorium B in einer Lösung von induzierter Aktivität proportional der Menge Thorium A.

In einer Thor-X-Lösung ist die jeweilig vorhandene Menge von Thorium A und Thorium B proportional der Menge Thor-X.

R. Kremann.

84. van Bemmelen, W. — *„Messungen der luftelektrischen Zerstreuung während der ringförmigen Sonnenfinsternis am 17. März 1904."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 235—236. 1905.

Die bis jetzt vorliegenden Messungen über einen eventuellen Einfluss einer Sonnenfinsternis auf die Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft führten zu einander widersprechenden Resultaten. Elster fand in Algier am 28. Mai 1900 eine Zunahme der Zerstreuung, Figee dagegen in Sumatra am 18. Mai 1901 eine Abnahme, nachdem der Schattenkegel den Beobachtungsort passiert hatte. Der Verf. hat nun im März 1904 neue Beobachtungen mit dem Zerstreuungsapparat von Elster und Geitel während einer ringförmigen Sonnenfinsternis auf der Insel Java angestellt und gefunden, dass ein nachweisbarer Effekt der Finsternis nicht zu bestehen scheint.

A. Becker.

85. Pollak, J. — *„Der Potentialverlauf im Quecksilberlichtbogen."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 277—281, 1905

Der Verf. stellt einen Quecksilberlichtbogen von 45 cm Länge her zwischen einer Nickelelektrode als Anode und einer Quecksilberoberfläche als Kathode im Innern einer 4,5 cm weiten, langen Glasröhre, die mit ihrem unteren offenen Ende in Quecksilber taucht. Die Messung der Spannungsabnahme von der Anode zur Kathode geschicht in der allgemein üblichen Weise mit Hilfe einer Sonde, einem dünnen in ein Glasstäbchen eingeschmolzenen Platindraht, die durch die untere Öffnung des Vakuumrohrs hindurch messbar auf- und abgeschoben werden kann. Sie steht elektrisch in Verbindung mit dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers, dessen anderes Paar entweder mit der Anode oder mit der Kathode verbunden werden kann. Die bei möglichst sorgfältiger Konstanthaltung der Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate geben für eine Elektrodenspannung von 21,8 Volt und 6,1 Amp. Stromstärke einen Anodenfall, d. h. einen Potentialsprung beim Übergang von der Anode zu einem benachbarten Punkt der Lichtsäule, von 5,1 Volt; dann fällt die Spannung in der ungeschichteten Säule sehr gleichmässig von 5,1 bis 17,4 Volt gegen die Anode ab, worauf ein abermaliger Sprung an der Kathode mit 4,4 Volt erfolgt. Die Messungsergebnisse sind in gewissem Grad von der Sonde störend beeinflusst, und zwar um so mehr, je grösser die Stromstärke bei der Entladung ist; dieser Einfluss zeigt sich immer annähernd proportional der Länge des in den Lichtbogen hineinragenden Sondenrohrs.

A. Becker.

86. Dieterici, C. — *„Die Energieisothermen des Wassers bei hohen Temperaturen."* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 907—930, 1905.

Die vom Verf. in einer früheren Untersuchung (s. Ref. No. 14) bis zu 300° C. bestimmten Flüssigkeitswärmen des Wassers gestatten eine Berechnung der Energieisothermen bis zu dieser Temperatur. Der Energieüberschuss U_1 bei t^0 über dem Sättigungszustand bei 0^0 ist durch $c_m \cdot t$ in Kalorien gegeben; da weiter bei t^0 der Energieüberschuss des gesättigten Dampfzustandes über dem des flüssigen Zustandes durch die innere Verdampfungswärme ϱ_t bestimmt ist, so ist durch

$$c_m \cdot t + \varrho_t$$

der Energieüberschuss U_2 des bei t^0 dampfförmigen Sättigungszustandes über dem Sättigungszustand bei 0^0 gegeben.

Zur Berechnung von ϱ geht Verf. von der von ihm früher hergeleiteten Relation

$$\frac{r}{A} = \frac{7{,}4 T_x}{T}$$

aus, worin r die totale Verdampfungswärme, A die äussere Arbeit bedeutet. Durch eine Berechnung von A zeigt er dann, dass eine empirische Formel für die Verdampfungswärme bei etwa $T = 493$ ein Maximum für A mit dem angenäherten Werte $A = 47,5$ Kal. mit Hilfe obiger Relation, oder der aus ihr abgeleiteten, dei $T = 493$ gültigen Beziehung

$$\frac{dr}{dT} = -\frac{r}{T}$$

berechnen lassen muss. Diesen Bedingungen genügt die Thiesensche Formel

$$r = a\sqrt[3]{T_x - T},$$

wenn man die innere Verdampfungswärme ϱ statt der totalen r einsetzt; die Konstante a bestimmt Verf. aus der Annahme, dass A bei T_m den Wert 47,5 Kal. haben muss, zu 77,54. Die aus der Gleichung

$$\varrho = 77,54\sqrt[3]{T_x - T}$$

hergeleiteten Werte von ϱ werden dazu benutzt, um neben

$$U_1 = c_m t$$

durch Addition von ϱ auch

$$U_2 = c_m t + \varrho_t$$

zu berechnen. Mit Hilfe dieser Werte und den ihnen entsprechenden spezifischen Volumen konstruiert Verf. in einem Uv-Blatt die Energiekurve der Sättigungszustände. Die Grenzkurve zeigt zunächst ein fast senkrechtes Aufsteigen, dem eine scharfe Krümmung zwischen $v_s = 1,4$ und $v_s = 22$ ccm folgen muss. Nach einem Maximum bei etwa $v_s = 50$ ccm oder der Sättigungstemperatur $t = 250^0$ C. tritt eine langsame Abnahme mit wachsendem v ein.

Im Gebiet der Überhitzung geschieht die Berechnung der Energieisothermen nach der Gleichung der mechanischen Wärmetheorie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

Da von Ramsay und Young im Temperaturintervall 140—270° die Drucke bestimmt sind, die der Wasserdampf vom Sättigungsvolumen beginnend bis zum grössten beobachteten Volumen $v = 650$ ccm ausübt, so können diese Beobachtungen zur Ermittelung der Spannungskoeffizienten dienen. Verf. weist darauf hin, dass diese nicht als unabhängig von der Temperatur angesehen werden dürfen, da die Differenzen $RT - p(b - v)$, wo b die van der Waalssche Volumkorrektion ist, mit sinkender Temperatur grösser werden; die Berechnung von $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ wird daher mit entsprechend korrigierten Werten von p vorgenommen. Aus obiger Gleichung ist dann $[U]_v^{650}$, d. h. die Energieänderung zwischen v und dem grössten Volumen 650 ccm bei den Temperaturen zwischen 160° und 260° gewonnen; diese Werte, kombiniert mit den früher berechneten U, ergeben bei t^0 (160—260°) und den verschiedenen v den Überschuss der Energie der Gewichtseinheit Wassers über dem Energiezustand der flüssigen Substanz bei 0° C. In einem Uv-Diagramm werden nach den so erhaltenen Zahlen die Energieisothermen des Wasserdampfes dargestellt. Die Kurven zeigen, dass in dem Masse, als man sich dem Sättigungszustand nähert, die Energie des Dampfes abnimmt, und die Isothermen kontinuierlich in den Energiesprung der Kondensation überleiten. Aus dem Verlauf der Kurven lässt sich ferner direkt ablesen, dass c_v bei festgehaltener Temperaturdifferenz bei grosser

Verdünnung unabhängig von v ist, dass es aber mit zunehmender Dichte (bei kleinerem v) wächst und ein Maximum im Sättigungszustand hat. Es zeigt sich weiter, dass c_v bei festgehaltenem Volumen mit der Überhitzung abnimmt. Analoge Abhängigkeit hat c_p.

Das Ergebnis, dass c_v des Wasserdampfes Volumen- und Temperaturfunktion ist, führt den Verf. schliesslich zu einer Diskussion der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \pi,$$

worin b die Volumkorrektion, π der Kohäsionsdruck ist. Es wird dargelegt, dass die Annahme, dass b und π Volumfunktionen, aber unabhängig von T seien, mit der an der Hand von Beobachtungen durchgeführten Berechnung der Energieisothermen nicht vereinbar ist; die Annahme von Clausius, dass der Kohäsionsdruck umgekehrt proportional T sei, würde sich den Beobachtungen besser anpassen. Indessen scheint es dem Verf. rationeller, nach der Gleichung der Energieisothermen zu suchen; allerdings fehle dazu noch die Kenntnis des Verlaufs der U-Isothermen des Wassers in der Nähe der kritischen Temperatur; auch müsste das Ergebnis, dass c_v bei konstantem Volumen mit der Überhitzung abnimmt, bei der Gestaltung der Energiegleichung Berücksichtigung finden. Rudolf Schmidt.

87. **Stücker,** N. — „*Neue Bestimmungen der spezifischen Wärme einiger Metalle bei höheren Temperaturen.*" Sitzungsber. der Wiener Akad., Math.-Naturw. Kl., Bd. 114, Abt. IIa, Mai 1905.

Über Veranlassung von Pfaundler bestimmte der Verf. die spezifischen Wärmen Eisen, Molybdän, Mangan, Magnesium, Wismuth und Blei, bei Temperaturen von 100° bis 150°, ohne jedoch aus den Versuchsresultaten weitere theoretische Schlüsse zu ziehen.

Wegen der Einzelheiten der experimentellen Daten muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. R. Kremann.

88. **Krümmel,** O. und **Ruppin,** E. — „*Über die innere Reibung des Seewassers.*" Separatabdr. a. wissensch. Meeresuntersuchungen herausg. v. d. Komm. z. Untersuch. d. deutsch. Meere in Kiel u. d. biolog. Anstalt a. Helgoland, Abt. Kiel. Neue Folge, Bd. 9, p. 29—36, 1905.

Die Verff. bedienten sich der bekannten Methode aus den Durchflusszeiten gleicher Volumina die relative innere Reibung zu bestimmen:

$$\eta = \eta_0 \frac{t \cdot s}{t_0 \cdot s_0}$$

η_0 innere Reibung des Wassers bei $0^0 = 100$ gesetzt,
η die gesuchte innere Reibung,
t und t_0 die Durchflusszeiten der Lösung resp. des reinen Wassers,
s und s_0 die betr. spez. Gewichte bei der Versuchstemperatur.

Die relative innere Reibung wurde ermittelt für Seewasser von verschiedenem Salzgehalt (zwischen 7,30 und 40,57 $^0/_{00}$) und für Temperaturen zwischen 0—30° von fünf zu fünf Grad.

Durch Interpolation wurden aus den gefundenen Werten noch die relative innere Reibung für weitere Temperaturen und Salzgehalt berechnet.

Aus der absoluten Zahl für $\eta_0 = 0{,}018$ gesetzt, lässt sich auch die absolute innere Reibung des Seewassers berechnen; durchgeführt wurde die Rechnung für 35 $^0/_{00}$ Salzgehalt.

Ausgekochtes oder mit Luft gesättigtes Wasser haben fast die gleichen Ausflusszeiten, ebenso dürfte sich Seewasser verhalten.

Nimmt man an, dass die Erhöhung der Zähigkeit einer Lösung, durch Hinzutreten neuer Salze, eine additive Grösse ist, so lässt sich die relative Zähigkeit einer beliebigen Lösung berechnen. Für Seewasser von 35 ‰ Salzgehalt und 20° ber. 61,2 gef. 60,5.

Auch mittelst der Formel von Arrhenius $\zeta = A^x$, ζ relat. innere Reibung: durch die des Wassers, x Normalität der Lösung, lässt sie sich berechnen.

Ber. für das obige Seewasser 60,08 beobachtet 60,5.

Die innere Reibung des Seewassers spielt eine gewisse Rolle bei der Theorie der auf Windimpulse beruhenden Triftströmungen und bei den Schwebevorgänge kleiner Organismen. D'Ans.

Stöchiometrie.

89. Richards, Theodore W. — *„A Revision of the Atomic Weight of Strontium. Second Paper. — The Analysis of Strontic Chloride."* Proc. Am. Acad.. Vol. 40, p. 604, 1905.

In this paper are detailed four determinations of the atomic weight of strontium, by comparison of strontic chloride with silver. Calculated upon the basis of the old incorrect value for chlorine, these results yield a value higher than that obtained ten years ago from strontic bromide; but on the basis of the new value for chlorine 35,473 (silver being assumed as 107,930) the two different series yield almost identical results. Accordingly the new value for chlorine is confirmed by this investigation. The atomic weight of strontium is thus found as follows (Ag = 107,930).

From $SrBr_2$ . . . . Sr = 87,663
From $SrCl_2$ . . . . Sr = 87,661
Average . . . . Sr = 87,662

Author.

90. Baxter, G. P. — *„A Revision of the Atomic Weight of Iodine. — Second Paper."* Proc. Amer. Acad., 41, 73—85; Jour. Amer. Chem. Soc., 27, 876; ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 36—48, 1905.

The previous investigation upon the atomic weight of iodine (Proc. Amer. Acad., 40, 419; Jour. Amer. Chem. Soc., 26, 1577; Bd. II, Ref. No. 265 u. 266), which yielded the result 126,975 (Ag = 107,930) as the average from the ratios Ag : AgI, Ag : I, and AgI : AgCl, was continued by the determination of the ratios AgI : AgBr and AgI : I, and by the further study of the ratios determined in the earlier investigation.

Iodine was purified as before by thrice converting it into hydriodic acid with hydrogen sulphide, and setting free a portion of the iodine from the hydriodic acid by means of permanganate. Pure silver iodide was made from this iodine and was converted into silver bromide or silver chloride by heating in quartz crucibles in a current of pure bromine or chlorine respectively. In some cases (Series II) the bromide was converted into chloride by heating in chlorine. A recalculation of the earlier results from the chloride (Series III) was made necessary by the work of Richards and Wells, who have shown that the ratio of chlorine to silver is as high as 35,473 to 107,930. The observation of Köthner and Aeuer that silver iodide precipitated in the presence of an excess of silver nitrate occludes traces of the latter substance very tenaciously, is sustained, but

it is shown that, if precipitation takes place in very dilute solution, the error from this cause is negligible. In order to obtain the ratios Ag : I : AgI, pure iodine was twice sublimed in a current of dry air into a weighing tube. After solution in sulphurous acid it was precipitated at great dilution by the addition of an equivalent amount of the purest silver dissolved in nitric acid, and the excess of silver or iodine was determined with a nephelometer. Finally the silver iodide was collected and weighed. Vacuum corrections are applied. The following atomic weights are assumed: Ag = 107,930; Cl = 35,473; Br = 79,955.

Series I. AgI : AgBr.

Number of Analysis	Weight of Silver Iodide in Vacuum grams	Weight of Silver Bromide in Vacuum grams	Atomic Weight of Iodine
1	13,65457	10,92091	126,985
2	17,35528	13,88062	126,987
3	9,70100	7,75896	126,982
4	10,27105	8,21484	126,983
5	9,85688	7,88351	126,986
6	8,62870	6,90106	126,991
7	11,92405	9,53704	126,981
8	7,56933	6,05389	126,987
	Average . . .		126,985

Series II. AgI : AgCl.

Number of Analysis	Weight of Silver Iodide in Vacuum grams	Weight of Silver Chloride in Vacuum grams	Atomic Weight of Iodine
9	13,65457	8,33538	126,985
10	17,35528	10,59457	126,983
11	10,27105	6,27006	126,980
12	8,62870	5,26735	126,985
13	11,92405	7,27926	126,976
	Average . . .		126,982

Series III. AgI : AgCl.

Number of Analysis	Weight of Silver Iodide in Vacuum grams	Weight of Silver Chloride in Vacuum grams	Atomic Weight of Iodine
14	9,26860	5,65787	126,990
15	6,72061	4,10259	126,984
16	11,31825	6.90912	126,987
17	10,07029	6.14754	126,979
18	13,49229	8,23649	126,980
	Average . . .		126,984

Series IV. Ag : I.

Number of Analysis	Weight of Iodine in Vacuum grams	Weight of Silver in Vacuum grams	Atomic Weight of Iodine
19	3,29308	2,79897	126,983
20	3.70132	3,14584	126,988
21	3,75641	3,19258	126,991
22	3.24954	2,76186	126,988
23	4.12541	3,50639	126,984
24	3.53166	3,00165	126,988
25	2,99835	2,54842	126,985
26	2,00015	1,69991	126,993
	Average . . .		126,987

Series V. I : AgI.

Number of Analysis	Weight of Iodine in Vacuum grams	Corrected Weight of Silver Iodide in Vacuum grams	Atomic Weight of Iodine
27	3,75641	6,94913	126,987
28	3,24954	6,01137	126,989
29	4,12541	7,63204	126,977
30	3,53166	6,53351	126,979
31	2,99835	5,54682	126,983
	Average		126,983

Series VI. Ag : AgI.

Number of Analysis	Corrected Weight of Silver in Vacuum grams	Corrected Weight of Silver Iodide in Vacuum grams	Atomic Weight of Iodine
32	3,19249	6,94877	126,990
33	2,76175	6,01110	126,986
34	3,00189	6,53399	126,993
35	2,54833	5,54659	126,986
	Average		126,989

The atomic weight of iodine is found from the average of all six series to be 126,985 (Ag = 107,930), or 126,973 (Ag = 107,920).

From the weights of silver bromide and chloride obtained in the same experiment the atomic weight of bromine is computed to be 79,953, which confirms the result already obtained by Stas and others.

Series VII. AgBr : AgCl.

Weight of Silver Bromide in Vacuum	Weight of Silver Chloride in Vacuum	Atomic Weight of Bromine
10,92091	8,33538	79,955
13,88062	10,59457	79,951
8,21484	6,27006	79,952
7,87887	6,01352	79,956
6,90106	5,26735	79,951
9,53704	7,27926	79,952
Average		79,953

Certain criticisms by Köthner and Aeuer on the earlier paper upon iodine are refuted. Author.

91. Olszewski, K. — *„Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. XVII, p. 986 bis 993. 1905.

Im Jahre 1895 bestimmte der Verf. die kritische sowie die Siedetemperatur des Wasserstoffs mittelst der Expansionsmethode, indem er dabei ein Platinwiderstandsthermometer zur Anwendung brachte. Mittelst Extrapolation wurde von ihm damals die kritische Temperatur zu —234,5°, die Siedetemperatur zu — 243,5° berechnet. Jetzt bediente sich der Verf. desselben Thermometers zwecks Messung der Temperatur des im statischen Zustande siedenden Wasserstoffs, wobei er Resultate erzielte, welche, was die Widerstandsänderung des angewendeten Platinthermometers anlangt, mit den früher erhaltenen übereinstimmen. Unter Annahme jedoch der Siedetemperatur des Wasserstoffs zu — 252,5°, berechnete der Verf.

mittelst Interpolation, auf Grund der früher ausgeführten Versuche, die kritische Temperatur des Wasserstoffs zu — 240,8 °.

Der Verf. bestimmte von neuem auch den kritischen Druck dieses Gases, wobei er sich des Cailletetschen Apparates bediente und als Kühlungsmittel flüssigen Wasserstoff benutzte. Nach diesen neuen Bestimmungen liegt der kritische Druck des Wasserstoffs zwischen 13,4 und 15 Atm., je nachdem man das Erscheinen oder das Verschwinden des Meniskus beobachtet. Autorreferat.

92. Olszewski, K. — „*Weitere Versuche das Helium zu verflüssigen.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. XVII, p. 994—998, 1905.

1895 wurde vom Verf. eine Versuchsreihe behufs Verflüssigung von Helium ausgeführt, unter Anwendung der damals bekannten Kühlungsmittel und der adiabatischen Entspannung. Angesichts der negativen Resultate nahm der Verf. an, auf Grund der Berechnung mittelst der Formel von Laplace und Poisson, dass die Siedetemperatur des He wahrscheinlich unterhalb — 264 ° liegt. In seinen neuesten Versuchen bediente sich der Verf. der 1896 beschriebenen Methode: die Unterschiede bestanden in der Anwendung des flüssigen und des festen Wasserstoffs als Kältemittels sowie in den grösseren Ausmassen des Apparates und einem höheren Drucke, von welchem das Helium entspannt wurde. Die Resultate dieser Versuche waren ebenfalls negativ; Helium wies keine Spuren einer Verflüssigung auf. Die Siedetemperatur dieses Gases liegt, an der Hand der besagten Versuche, wahrscheinlich unterhalb 2 ° abs. und die Aussichten, Helium verflüssigen zu können, vermindern sich angesichts dieses Umstandes, recht bedeutend. Autorreferat.

93. Emich, F. — „*Über die Zerstäubung des Iridiums im Kohlendioxyd und über die Dissoziation des letzteren. III. Mitteilung über die Bestimmung von Gasdichten bei hohen Temperaturen.*" Monatsh. f. Chem., 26, p. 1011—1020, 1905.

In Fortsetzung der Arbeit, über welche unter No. 807, Bd. II, S. 389 berichtet worden ist, wird versucht, ob sich die seiner Zeit für Kohlensäure benutzte Versuchsanordnung so abändern lässt, dass die Gase unter geringerem Drucke ausströmen. Dadurch wird beabsichtigt, eine längere Erhitzungsdauer zu erzielen und damit dem Einwand zu begegnen, dass das Gas zur Dissoziation nicht genügend Zeit gehabt haben könnte. Die Resultate, welche so erhalten wurden, fielen — vermutlich wegen des Einflusses der Zähigkeit — vollkommen unbrauchbar aus. Daraus folgt, dass das Bunsensche Verfahren der Gasdichtebestimmung einen Minimaldruck zur Voraussetzung hat, der von Fall zu Fall ermittelt werden muss. Der Verf. beabsichtigt, die früheren Versuche in diesem Sinne zu kontrollieren und wird dann auf die seiner Zeit angegebenen Zahlen zurückkommen.

Um der Frage nach der Dissoziation der Kohlensäure vorläufig von einer anderen Seite beizukommen, wird die Zerstäubung des Iridiums in dem Gase bei verschiedenen Temperaturen studiert. Holborn, Henning und Austin*) haben gezeigt, dass die Gewichtsverluste, welche erhitzte Iridiumstreifen in verschiedenen Gasen erfahren, von der Temperatur des Metalls und dem Sauerstoffgehalt des Gases abhängen. Verf. verändert daher in

*) Wissenschaftl. Abhandlungen d. Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Bd. IV, H. 1, p. 87; auch Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. W., 1902, XL, 31./7.

Sauerstoff-Stickstoffgemischen die Zusammensetzung so lange, bis das Gemenge dieselbe Zerstäubungswirkung auf Iridium ausübt, wie Kohlensäure: wenn dies der Fall ist, so wird angenommen, dass die Kohlensäure bei der Temperatur des Metallstreifens ebenso viel abdissoziierten Sauerstoff enthält als das Gemisch.

So wurden für Iridiumstreifen (von Heraeus-Hanau), welche 0,06 bis 0,1 mm dick, 7 mm breit und ca. 7 cm lang waren, im Mittel die folgenden Zerstäubungen (Gewichtsabnahmen in mg, auf halbstündige Erhitzung berechnet) gefunden, wobei indes zu bemerken ist, dass die Versuchsreihen nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind, da die individuelle Beschaffenheit der Streifen mitspielt.

Schwarze Temperatur	Celsius-Temperatur	Zerstäubung		% Sauerstoff im Gemisch
		in Kohlensäure	im Gemisch	
1343	1486	0,03	1,09	2,2
1760	1970	4,29	3,26	1,9
1760	1970	5,65	6,69	2,5
1912	2145	51,2	20,4	2,5
1914	2147	27,3	27,2	4,9

Die Zerstäubung ist also identisch
bei ca. 1970° C. für CO_2 und N_2 mit 2,2% O_2 und
„ „ 2150° C. „ „ „ „ „ 5% O_2.

Hieraus ergibt sich für die erstgenannte Temperatur eine Dissoziation im Betrage von ca. 4,5%, für die letztgenannte eine solche von ca. 10 bis 11%. Bei 1500° C. ist sie jedenfalls noch unbedeutend.

Die Zahlen stehen in guter Übereinstimmung mit den von Le Chatelier*) berechneten, weichen aber einigermassen ab von jenen, welche Trevor und Kortright**) angegeben haben.

Die Zerstäubung erklärt Verf. durch die Bildung eines gasförmigen Iridiumoxyds, welches nur in hoher Temperatur beständig ist.

Autoreferat.

94. Gray, Arthur W. — *„Application of the Baroscope to the Determination of the Densities of Gases and Vapors. (Preliminary Notice).“* Comm. No. 94a from the Phys. Labor. at Leyden by Prof. H. Kamerlingh Onnes; Versl. Kon. Acad. van Wet., Amsterdam, Apr. 1905, p. 770 to 772.

The apparatus is a small and sensitive baroscope made of glass and mounted on a horizontal quartz fiber. It is placed within a glass tube containing a sensitive thermometer and communicating with a manometer. Rotations about the fiber as axis can be measured with mirror, telescope, and scale. If the instrument has once been calibrated, the scale reading gives immediately the density of the gas within; while the thermometer and manometer permit the calculation of the density under standard conditions, if the compressibility of the gas is known.

In some rough preliminary measurements, a change of 0,1 mm. in the deflection on a scale 2,5 meters from the mirror of the instrument

*) ZS. f. physik. Ch., 2, 782 (1888).
**) Am. Chem. Journ., XVI, 628 (1894).

was found to indicate of change of about 0,0002 gm./liter in the density of the air within; and this was the same for all densities tried, which corresponded to pressures ranging from 0,3 cm. to nearly 90 cm. of mercury; that is to say, a change of 0,1 mm. in the scale reading indicated a change of about one part in 6000 in the density of air under ordinary conditions. Much greater sensitiveness could easily have been attained. Author.

95. Goebel, J. B. — *„Über eine Modifikation der van't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 213—224, 1905.

In dieser Abhandlung werden zunächst Gleichungen der Dampfdruckkurven des flüssigen und festen Wassers in der Nähe von 0° aufgestellt, welche sich sehr genau an die von Magnus, Regnault und Juhlin experimentell bestimmten Dampfdruckkurven anschliessen.

Mit Hilfe dieser Gleichungen ergibt sich nach thermodynamischen Sätzen und auf Grundlage der van't Hoffschen Molekulartheorie die für verdünnte wässerige Lösungen gültige Beziehung

$$c' = 0{,}54\,\triangle - 0{,}061\,\triangle^2 + 0{,}00154\,\triangle^3,$$

in welcher c′ die (infolge des Lösungsvorgangs sich herstellende) Konzentration des gelösten Stoffes in Molen pro Liter, $\triangle$ die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet. Für sehr kleine Gefrierpunktserniedrigungen geht die Gleichung in die einfache van't Hoffsche Gleichung über.

Mittelst dieser Formel kann man den Grad der elektrolytischen Dissoziation in Salzlösungen und, wie es scheint, auch den Grad der Assoziation in Alkohollösungen genügend genau und den Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes entsprechend ermitteln.

Unbeantwortet bleibt allerdings bei dem hier beschrittenen Wege der Entwickelung die Frage, warum die unter Zugrundelegung der gemessenen (Eis-)Dampfdrucke sich berechnenden Sublimationswärmen s einen wesentlich grösseren Temperaturquotienten zeigen als denjenigen, welcher sich nach der Formel

$$\frac{ds}{dT} = c_p - c_f$$

(c_f = spez. Wärme des Eises, c_p = spez. Wärme des Dampfes bei konstantem Druck) ergeben sollte. Autoreferat.

96. Forch, Carl. — *„Die Oberflächenspannung von anorganischen Salzlösungen."* Ann. d. Phys., (4) 17, p. 744—762; Berichtigung dazu: Ebenda 18, p. 867, 1905.

Nach der von M. Cantor (Wied. Ann., 42, p. 422, 1892) angegebenen Methode des Maximaldrucks austretender Luftblasen an scharfen Rändern wurde mit dem von R. Feustel (dies. Zentralbl., 2, p. 613, 1905) näher beschriebenen Apparat die Oberflächenspannung von Wasser und wässerigen Lösungen untersucht. Die Oberflächenspannung des Wassers ist bei 18° gleich 7,777 mgr/mm, bei 0° gleich 8,053 mgr/mm und im Intervall 0 bis 30° ausgedrückt durch die Formel:

$$\alpha_t = \alpha_0\,(1 - 0{,}00192695\,t - 0{,}0000025314\,t^2).$$

Ist m der Gehalt der Lösung in Grammäquivalent im Liter der Lösung und ω die Erhöhung der Oberflächenspannung gegenüber reinem Wasser, so zeigen nur

NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CO_3, $MgSO_4$ und $ZnSO_4$

eine geringe Abnahme von ω/m mit wachsender Verdünnung; bei allen anderen Lösungen ist ω/m innerhalb der Fehlergrenzen und für Konzentrationen oberhalb von etwa m = 0,5 konstant und zwar ergaben sich folgende Zahlen:

	ω/m		ω/m
NH_4Cl	0,153	$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	0,133
$NaCl$	0,175	$^1/_2Na_2SO_4$	0,137
KCl	0,144	$^1/_2K_2SO_4$	0,123
NH_4NO_3	0,121	$^1/_2MgSO_4$	0,108
$NaNO_3$	0,136	$^1/_2ZnSO_4$	0,099
KNO_3	0,120	$^1/_2FeSO_4$	0,089
$^1/_2Pb(NO_3)_2$	0,103	$^1/_2CuSO_4$	0,097
$^1/_2Na_2CO_3$	0,137	$^1/_3Na_3PO_4$	0,106

Bei $^1/_2K_2CO_3$ nehmen die Werte von $\omega/m = 0{,}204$ bei $m = 6{,}3$ bis $\omega/m = 0{,}142$ bei $m = 1{,}52$ ab.

Ein Vergleich mit den Messungen nach anderen Methoden ergab Übereinstimmung mit den Werten aus Steighöhen und fallenden Tropfen, während die Methode der Oberflächenwellen Werte für ω ergibt, die oft sogar anderes Vorzeichen haben als die Messungen aller anderen Autoren.

Autoreferat.

97. **Jones,** Harry C. and **Bassett,** H. P. — „*The Approximate Composition of the Hydrates Formed by a Number of Electrolytes in Aqueous Solutions; together with a Brief general Discussion of the Results thus for Obtained. Thirteenth Paper.*“ (This investigation like the preceding eight in this field, was carried out under a grant from the Carnegie Institution.) Amer. Chem. Journ., Bd. 34, p. 290—349, **1905.**

The object of this investigation, as the title implies, is to calculate as closely as possible the composition of the hydrates formed by a number of electrolytes, at different concentrations, in aqueous solution.

In making this calculation, the freezing-points, conductivities, and specific gravities were determined, when necessary, directly for this purpose. In many cases, however, the earlier determinations made in this laboratory were used.

The results are obviously only approximations, since in the calculation of the composition of the hydrates certain assumptions are necessary, which we know are not rigidly true. Thus, it is highly probable that Raoult's Law does not hold rigidly in concentrated solutions. Further, the conductivity method as a measure of dissociation in the more concentrated solutions is only an approximation.

Taking all of the facts into account, it is however, pointed out that the results are probably not very far from the truth, and that the figures given represent the approximate compositions of the hydrates existing in the solutions.

The hydrates formed by the following substances, at different dilutions, are given: Lithium iodide, sodium bromide, strontium nitrate, barium iodide, cadmium nitrate, chromium chloride, potassium ferrocyanide, potassium ferricyanide, sodium chromate, sodium dichromate, disodium

phosphate, ammonium sodium acid phosphate, ammonium cupric chloride, potassium cupric chloride, hydrochloric acid, hydrobromic acid, nitric acid, phosphoric acid, chromic acid, sodium hydroxide, potassium hydroxide and ammonium hydroxide.

Attention is also called to the fact that the usual method of representing the dissociation of potassium ferrocyanide and potassium ferricyanide is wrong. They dissociate very differently from what they were supposed to do.

The following relations were established in connection with the composition of the hydrates formed.

Those substances that crystallize without water have little as no hydrating power. In general, the larger the number of molecules of water of crystallization the greater the hydrating power of the salt.

The total amount of water in combination with the dissolved substance increases with the concentration of the solution. The number of molecules of water in combination with one molecule of the dissolved substance usually increases with the dilution of the solution.

In some cases, as with the more common acids, the amount of water in combination with one molecule of the dissolved substance passes through a maximum as the dilution is increased. A possible explanation of this fact is suggested.

A number of organic compounds have been studied, but a comparatively few of these have been found to have any marked hydrating power.

Certain substances have been shown to have the power to combine with solvents other than water. Work thus far has been limited to methyl and ethyl alcohols.

The hydrates formed in aqueous solution are unstable, being in general broken down at the boiling-points of the solutions.

It is further pointed out that both molecules and ions have the power to combine with water, and that the new hydrate theory differs from the older in that, according to the former, we have a series of hydrates formed by the dissolved substance, having all possible composition up to a certain maximum.

The bearing of this work on the general theory of solutions is obvious.

The fact that a part of the water is combined with the dissolved substance and is not acting as solvent water, must be taken into account in dealing with all solutions, and especially with concentrated ones. This accounts, in large part, for the abnormal behavior of concentrated solutions and is, doubtless, an important factor in the apparent failure of the gas-laws to apply to such solutions. The Author (Jones).

98. Jones, Harry C. — *„L'Existence d'Hydrates dans les Solutions aqueuses d'Electrolytes.“* Journ. de Chim. Phys., Bd. 3, p. 455—496. 1905.

(This work was carried out with the aid of grants from the Carnegie Institution.)

This paper is a review of the work of Jones and his assistants and pupils for the past four or five years, on the hydrate problem. It is pointed out that the work was opened up by an observation made in this laboratory by Ota, that concentrated solutions of electrolytes give a lowering of the freezing-point of water that is much greater than the theoretical value. They not only gave a result much greater than the calculated, but

the molecular lowering at first decreased with increase in the concentration, passed through a minimum and then increased very rapidly, acquiring at high concentrations values many times the theoretical.

The work that was taken up by Chambers and Getman working with Jones, has been greatly extended by Bassett in Jones' laboratory. The experimental work consisted in measuring the freezing-point of the solutions, their conductivity, their refractivity and their specific gravity.

About seventy substances had been studied, and somewhat more than one thousand solutions at the time this paper was written.

The relation between water of crystallisation and lowering of the freezing-point of water has been established for all of those substances that crystallise with water, and upon which work has thus for been done. These include about fifty compounds. This relation has been shown to hold whether the acid was kept constant and the base varied, or vise versa.

The compound with the larger amount of water of crystallisation produces the greater lowering of the freezing-point, which is just what would be expected from the hydrate theory proposed by Jones. Those substances that can combine with the largest amounts of water in solution, would be the ones that could bring the largest amounts with them out of solution, as water of crystallisation.

A number of typical results taken from the earlier work are given.

Since these have been partly referred to in earlier reviews, and will soon be abstracted in connection with other papers, they will not be discussed in any detail in the present connection.

This applies also to the composition of the hydrates formed by a number of typical substances, which are also given in this paper.

Attention is called to the fact that it has been shown that certain non-electrolytes also have considerable power to combine with water in aqueous solutions.

Some work has already been done in solvents other than water, with the result that certain substances dissolved in solvents like methyl and ethyl alcohols, can combine with considerable amounts of these solvents.

Evidence is furnished that both molecules and ions can combine with water.

The fundamental difference between the older hydrate theory of Mendeléeff and the present theory is pointed out, and it is shown that they bear no very close relation to one another.

Certain color reactions are also discussed, which furnish evidence for the present hydrate theory, and which are well adapted to the lecture-table. These are now being studied quantitatively. The author.

99. Jones, Harry C. — „*A Correction of a Statement made in a Recent Paper by L. Kahlenberg, concerning the Results of some of the Authors Work.*" Phil. Mag., p. 157, July 1905.

L. Kahlenberg stated in a recent paper, that certain facts which he had cited in an earlier paper had been corroborated by the work of Jones in his determination of molecular weights.

It is pointed out that the only facts mentioned in Kahlenberg's earlier paper, pertaining to molecular weights which have ever been touched upon directly by the work of the author, were found to he erroneous.

The results of this work were published a number of years ago, and it was conclusively shown that the compounds CdI_2, LiCl, NaI, and NH_4CNS when dissolved in acetone do not give normal molecular weights at any concentration. Further, the molecular weights were found to grow less and less the more dilute the solutions, just as would be expected from polymerized substances. That such solutions should show considerable conductivity was not at all surprising.

Jones concluded his paper on this subject with the following statement. „These substances instead of presenting any exception to the theory of electrolytic dissociation fall directly in line with the theory, as so many similar cases have done. Indeed, it is extremely interesting to see how many apparent exceptions to the theory of electrolytic dissociation disappear as experimental methods become more refined and experimental work more accurately carried out. The amount of evidence for the general correctness of this most fruitful generalization is at present so large, that any apparent exception will he accepted only after it has been thoroughly substantiated by repeated experiments."

The object of this paper is to call attention to the fact that the results obtained by Jones, instead of corroborating the supposed facts cited by Kahlenberg, where directly at variance with them. The author.

100. Barlow, P. S. — *„Osmotic Experiments on Mixtures of Alcohol and Water."* Phil. Mag. (6), 10, p. 1—12, 1905.

An investigation of Pickering's „crucial" experiment in support of the hydrate theory of solution. Pickering states that if a semipermeable vessel containing a solution of propyl alcohol in water is surrounded by water, water will pass through to the solution, and, if placed in propyl alcohol, the alcohol passes through to the solution, i. e. the membrane is impervious to the solution and not to the substances separately. The author's experiments show that the increase in the osmotic pressure after the cell is placed in the alcohol occurs, but that it is not due to an inflow of alcohol and is not permanent as when the cell is in water. The permanent result is an outflow from the cell into the alcohol, and on again placing the cell in water, a temporary decrease of pressure takes place.

The membrane was cupric ferrocyanide obtained by precipitation, and the experiments were made with methyl, ethyl, and propyl alcohols. In one experiment in which the solution was outside the cell, and the alcohol inside, there was a steady inflow from the solution, and a permanent rise of pressure. When the cells were placed in water after being removed from the alcohol, there was a temporary fall in all cases; this might last 3 hours, but was always succeeded by a steady increase of pressure. On being placed in alcohol again there was a temporary rise as before, though smaller in amount.

All the experiments point to the conclusion that the water tends to cross the membrane in that direction which will promote its equal distribution on both sides. The explanation of the temporary effects is that after the usual preparation the cell-wall is soaked with water, and when the solution is within the cell, the membrane soon gets into osmotic condition i. e. water at the outer surface and solution at the inner surface. If it is now placed in alcohol, the outer surface of the membrane remains in contact with water until the alcohol diffuses through 2—3 mm of cell-wall. While this is going on, the water passes into the cell under normal

osmotic conditions, and gives the temporary rise. A similar explanation also accounts for the temporary fall when the cell is taken from the alcohol and is placed in water.

The author concludes from his experiments that the part played by the membrane in osmotic phenomena is not a sieve-like one, and considers that any adequate theory of osmotic pressure must take into account the part played by the membrane, and in this connection refers to some experiments he has recently made which show that the direction of flow between alcohol and water is different for gutta-percha and cupric ferrocyanide films. W. W. Taylor.

101. Grossmann, Hermann. — *„Über die Einwirkung von Blei- und Wismutsalzen auf das Drehungsvermögen der Zucker, mehrwertiger Alkohole und Oxysäuren II. Mitteilung.“* ZS. des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 55, p. 941—976, 1905.

Im Anschluss an die Versuche über die Einwirkung von Bleiazetat und Natronlauge auf das Drehungsvermögen der Glukose und Fruktose (Ber. 38, 1905, p. 1711—1719) gibt Verf. das vollständige Material seiner Versuche über die Einwirkung von Bleiazetat und Nitrat auf das Drehungsvermögen der Arabinose, Rhamnose, Fruktose, des Invertzuckers, der Galaktose, des Milchzuckers, Rohrzuckers, der Maltose und Raffinose. Drehungsumkehrung erleiden diese Zucker bei Gegenwart von Alkalihydroxyd bis auf den Rohrzucker und die Raffinose. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers lässt sich jedoch diese Erscheinung nicht benutzen, da die Menge des überschüssigen Alkalis die Drehung zu stark beeinflusst. Der Mannit zeigt starkes Drehungsvermögen nach rechts und die Erscheinung der Drehungsumkehrung, während der Quercit zwar eine Erhöhung der Drehung erfährt, die aber von keiner Richtungsänderung begleitet ist. Von Oxysäuren wurde Weinsäure, Chinasäure und Zuckersäure untersucht, deren Drehungsrichtung sich unter bestimmten Umständen umkehren liess. Dies Phänomen beruht auf dem Eintritt des Bleis in das Molekül der optischaktiven Verbindung und zwar tritt das Blei allgemein an Stelle von Hydroxylwasserstoffatomen, wie besonders die Versuche mit den Zuckern, dem Mannit etc. zeigen.

Ähnliche Wirkung äussert das Wismut, welches in Form einer Lösung des Nitrats in Glycerin und Wasser zur Anwendung kam. Zwar erscheint die Tendenz zur Bildung von Komplexen mit den Zuckern, abgesehen von der Fruktose, gering jedoch ist die Einwirkung des Wismuts auf den Mannit, die Weinsäure und die Zuckersäure sehr stark. Besonders interessant ist die Auffindung stark linksdrehender saurer Lösungen der d-Weinsäure, deren Drehungsrichtung durch Zusatz von Alkali in stark rechts übergeht. Ganz besonders stark ist endlich die Aktivität der Wismutalkalizuckersäureverbindungen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Berlin N, Wissenschaftl.-chem. Inst. Autoreferat.

Chemische Mechanik.

102. Vogel, Rudolf. — *„Über Gold-Zinnlegierungen.“* (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XIII.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 60—75, 1905.

Die Zusammensetzung der Gold-Zinnverbindungen hat Matthiessen aus dem elektrischen Leitvermögen, Laurie aus den E.M.K.K. der Legie-

rungen zu erschliessen versucht, während der Verf. zu diesem Zwecke die — nur wenig gekannte — Schmelzpunktslinie bestimmt nach Methoden, die bereits vielfach beschrieben sind. Die „thermische Analyse" ergab die Existenz von drei Verbindungen AuSn, $AuSn_2$, $AuSn_4$, von denen AuSn bei 418° kongruent schmilzt, während $AuSn_2$ einen inkongruenten Schmelzpunkt (Abscheidung von AuSn) bei 308°, $AuSn_4$ einen inkongruenten Schmelzpunkt (Abscheidung von $AuSn_2$) bei 252° besitzt. Folgende Daten charakterisieren das Zustandsdiagramm:

Zusammensetzung der Schmelze	Bodenkörper	Temperatur	
		des Kristallisationsbeginnes	des invarianten Punktes
0—20 °/₀ Sn	Mischkrist. (Au + Sn)	1064°—280°	—
20 °/₀ Sn	Au + AuSn	—	280°
37,6 °/₀ Sn	AuSn	418° Smp.	—
60 °/₀ Sn	AuSn + $AuSn_2$	—	309°
60—80 °/₀ Sn	$AuSn_2$	309°—258₀	—
80 °/₀ Sn	$AuSn_2$ + $AuSn_4$	—	258°
80—90 °/₀ Sn	$AuSn_4$	258° bis ca. 215°	—
90 °/₀ Sn	$AuSn_4$ + Sn	—	215°
90—100 °/₀ Sn	Sn	ca. 215°—232°	—

Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch die Untersuchung des Kleingefüges bestätigt; vgl. die Tafeln.

Eine Zusammenstellung der Schmelzpunktskurve mit der Volumen-, Potential- und Leitfähigkeitskurve lässt erkennen, dass die Existenz der Verbindung AuSn sich in allen Eigenschaften zu erkennen gibt. Dagegen sind die Verbindungen $AuSn_2$ und $AuSn_4$ durch keine Diskontinuitäten auf der Leitfähigkeits- und Volumenkurve gekennzeichnet, was vielleicht mit dem abnormen Charakter der Struktur bei Legierungen mit 50—100 °/₀ Sn zusammenhängt.

Die Bildung der Verbindung AuSn erfolgt unter Ausdehnung. Mit steigendem Goldgehalt werden die Verbindungen hart, spröde und widerstandsfähig gegen Säuren. Koppel.

103. **Grube,** Georg. — „*Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Thallium.*" (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XIV.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 76—93, 1905.

1. Magnesium-Zinnlegierungen.

Ebenso wie zwischen Mg und Pb besteht auch nur eine Legierung zwischen Mg und Sn, nämlich $SnMg_2$, deren Schmelzpunkt bei 783.4° liegt. Der Schmelzpunkt des Magnesiums (650,9°) wird durch Zusatz von Zinn zuerst proportional dem Zinngehalt erniedrigt bis zum eutektischen Punkt (Mg + Mg_2Sn) bei 39 °/₀ Sn und 565°; bei weiterem Zinnzusatz steigt die Schmelzpunktskurve bis zum Schmelzpunkt von Mg_2S und fällt darauf bis zum eutektischen Punkt (Sn_2 + Mg_2Sn) bei 97,5 °/₀ Sn und 209.4°; sodann steigt sie geradlinig bis zum Schmelzpunkt des Zinns (231.5°). Auf den drei Kurvenzügen sind Mg, Mg_2Sn, Sn Bodenkörper. Die beiden eutektischen Kristallisationen liessen sich sehr deutlich von 0—71 °/₀ und

von 71—100 % bei allen Schmelzen feststellen. Das Kleingefüge der verschiedenen Legierungen ist auf einer beigegebenen Tafel dargestellt. Die Verbindung Mg_2Sn bildet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung; sie ist stahlblau und sehr brüchig und zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Wasserdampf geht sie in ein Gemisch von MgO und SnO über.

2. Magnesium-Thalliumlegierungen.

Die Verhältnisse liegen hier weniger einfach als bei Mg-Sn. Es existieren drei Verbindungen Tl_3Mg_8, $TlMg_2$, Tl_2Mg_3. Tl_3Mg_8 schmilzt kongruent bei 412,9°. $TlMg_2$ zerfällt bei 392,9° in Tl_3Mg_8 und Schmelze (0,9204 Tl + 1,9204 Mg); Tl_2Mg_3 schmilzt inkongruent bei 355,4° unter Bildung von $TlMg_2$ und Schmelze (1,8806 Tl + 2,8806 Mg). Der Schmelzpunkt des Magnesiums 650,9° wird durch Thalliumzusatz stark herabgedrückt; es scheiden sich Mischkristalle aus, die in maximo 7 % Tl entfalten; bei 24 Atomprozent Tl und 403,7° tritt der erste eutektische Punkt (Mg — Mischkristalle — Tl_3Mg_8) auf. Weiterhin steigt die Schmelzkurve bis zum Schmelzpunkt von Tl_3Mg_8 und fällt dann bis zum zweiten invarianten Punkt bei 40 Atomprozent Tl und 392,0°, wo Tl_3Mg_8 + $TlMg_2$ Bodenkörper ist. Die letztere Verbindung bleibt dann Bodenkörper bis 50 Atomprozent Tl und 355,4° (invarianter Punkt $TlMg_2$ + Tl_2Mg_3). Sodann wird Tl_2Mg_3 Bodenkörper und die Schmelzkurve fällt bis zum eutektischen Punkt (Tl_2Mg_3 + Tl) bei 80 Atomprozent Tl und 205,2° ab, um hierauf mit Tl als Bodenkörper bis zum Smp. des letzteren (301,6) zu steigen. Für die Feststellung der verschiedenen Verbindungen waren, wie immer Grenzen und Dauer der eutektischen Kristallisationen massgebend. Die Untersuchung des Kleingefüges (vgl. die Tafeln) wurde durch die Oxydierbarkeit der thalliumreichen Legierungen erschwert; am beständigsten ist $TlMg_2$. Koppel.

104. Mathewson, C. H. — „*Über die Verbindungen von Natrium mit Zinn.*“ (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XV.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 94—112, 1905.

Verbindungen des Zinns mit Natrium sind bereits mehrfach beschrieben; um alle kennen zu lernen, wurde das Schmelzdiagramm ausgearbeitet. Die Versuchsmethode bietet nichts wesentlich Neues. Nach den von Tammann früher ausführlich mitgeteilten Grundsätzen der thermischen Analyse liess sich mit Sicherheit die Existenz von fünf Natrium-Zinnverbindungen feststellen. Reines Natrium (Smp. 97,5°) nimmt nur sehr wenig Zinn auf: man kommt deswegen bei Zusatz von Zinn zu Natrium alsbald auf die Schmelzkurve der natriumreichsten Verbindung Na_4Sn und der eutektische Punkt (Na + Na_4Sn) liegt bei der Schmelztemperatur des Natriums. Na_4Sn bleibt von ca. 100 bis ca. 81 Atomprozent Natrium in der Schmelze Bodenkörper; die Schmelztemperatur steigt bis 405°. Hier liegt ein invarianter Punkt mit den Bodenkörpern Na_4Sn und Na_2Sn, der identisch ist mit dem inkongruenten Schmelzpunkt des Na_4Sn, das unter Abscheidung von Na_2Sn zerfällt. Von ca. 81 bis ca. 62 Atomprozent Natrium der Schmelze ist Na_2Sn Bodenkörper. Die Schmelzpunktskurve hat in diesem Intervall ein Maximum bei 477°, das dem (kongruenten) Schmelzpunkt von Na_2Sn entspricht. Bei ca. 62 Atomprozent Natrium und 440° liegt der eutektische Punkt Na_2Sn + Na_4Sn_3. Letztere Verbindung bleibt Bodenkörper bei ca. 57 Atomprozent Natrium. Sie erleidet beim Ab-

kühlen bei ca. 348° eine Umwandlung, und zwar ist die Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung der Schmelze abhängig; eine Deutung dieser Erscheinung ist jedoch nicht möglich. Die Umwandlung der bei höherer Temperatur stabilen β-Kristalle in α-Kristalle von Na_4Sn_3 erfolgt unter bedeutender Volumenausdehnung. Bei 478° schmilzt Na_4Sn_3 (inkongruent) unter Zerfall in NaSn und Schmelze. Demnach tritt von ca. 57 Atomprozent Natrium an NaSn als Bodenkörper auf und bleibt Bodenkörper bis zu 20 Atomprozent Natrium in der Schmelze. Die Schmelzpunktslinie hat in diesem Intervall ein Maximum bei 576°, dem kongruenten Schmelzpunkt von NaSn. Diese Verbindung erleidet beim Abkühlen eine Umwandlung bei 483°, welcher unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze ist, ein Beweis, dass NaSn keine Mischkristalle bildet. Oberhalb dieser Temperatur sind mit der Schmelze β-Kristalle von NaSn im Gleichgewicht, unterhalb dagegen α-Kristalle. Enthält die Schmelze noch 20 Atomprozent Natrium, so ist sie bei 305° im Gleichgewicht mit NaSn und $NaSn_2$. Dieser invariante Punkt ist identisch mit dem inkongruenten Schmelzpunkt von $NaSn_2$, wo dies beim Erwärmen unter Abscheidung von NaSn zerfällt. Im Intervall 20—4,5 Atomprozent Natrium tritt dann $NaSn_2$ als Bodenkörper auf. Diese Verbindung zeigt einen von der Zusammensetzung der Schmelze unabhängigen Umwandlungspunkt bei ca. 224°, bildet also gleichfalls keine Mischkrystalle. Bei 4,5 Atomprozent und 305° tritt (im eutektischen Punkt $NaSn_2$ + Sn) Zinn als neue Phase auf; bei noch kleineren Natriumgehalten ist dies allein Bodenkörper und die Schmelzkurve steigt von 305° bis zum Schmelzpunkt des Zinns (232°).

Aus der Zeitdauer der Kristallisation lassen sich nach einer früheren Ableitung von Tammann (ZS. f. anorg. Chem., 43, 215, 1905) die Schmelz- und Umwandlungswärmen berechnen, wenn von diesen Grössen bei verschiedenen, unter gleichen Umständen untersuchten Substanzen, eine einzige konstant ist. Wird die Schmelzwärme des Zinns zu 13,3 Cal. angenommen, so ergeben sich die folgenden Wärmetönungen für die Schmelz- und Umwandlungsprozesse, wobei kein Unterschied zwischen kongruenten und inkongruenten Schmelzen gemacht ist.

Verbindung	Schmelzwärme	Umwandlungswärme
Na_4Sn	11 Cal.	—
Na_2Sn	12 „	—
N_4Sn_3	11 „	4
NaSn	14 „	7
$NaSn_2$	9	4

Eine mikroskopische Untersuchung des Kleingefüges dieser Legierungen liess sich wegen ihrer grossen Oxydierbarkeit nicht durchführen.

Koppel.

105. Ley, H. und **Wiegner**, G. — „*Über metastabile Zustände bei Reaktionen zwischen gasförmigen und festen Stoffen.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 585—593, 1905.

Bei Herstellung des festen Ammoniakats des Glykokollkupfers aus dem wasserfreien oder teilweise entwässerten Salz und Ammoniakgas setzt die Reaktion erst nach Ablauf einer gewissen Periode mit der maximalen Geschwindigkeit ein, welche die während des ersten Zeitintervalls beobachtete

oft um das Vielhundertfache übertrifft. Diese erste Periode ist als sogenannte Infektionsperiode zu betrachten, die der Keimbildung zuzuschreiben ist. Ist einmal ein geeigneter Keim entstanden, so geht die Reaktion bis auf geringe Abweichungen in der letzten Phase streng linear mit der Zeit vor sich, wie an vielen Beispielen und mittelst zwei verschiedener Apparatenformen gezeigt wird. Die Keimbildung lässt sich gut beobachten; auffällig ist, dass die Keime nicht immer an der Oberfläche des Kupfersalzes zuerst sichtbar werden. Auf die Dauer der Infektionszeit ist der Wassergehalt des Salzes von ausserordentlichem Einflusse; je trockener das Präparat, umso später setzt die Ammoniakaddition ein. Trotz sehr sorgfältiger Trocknung konnten wegen der anhaftenden Feuchtigkeit nicht durchwegs reproduzierbare Resultate gewonnen werden. Ein Präparat, im Exsikkator getrocknet, gab, in die NH_3-Atmosphäre gebracht, eine doppelt so lange Infektionszeit als im lufttrockenen Zustande. Die apparatlichen und zahlenmässigen Einzelheiten müssen aus dem Originale ersehen werden; unter gleichen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur beginnt die Reaktion bei jener Versuchsanordnung später, bei der die Feuchtigkeit besser ausgeschaltet ist. Ähnliche Verzögerungserscheinungen sind auch be Bildung anderer Ammoniakate zu beobachten. E. Abel.

106. Herz, W. und **Lewy,** Martin. — „*Über das Verhalten einiger organischer Säuren bei der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.*" ZS. f. Elektrochem., XI, p. 818—820, 1905.

Bei der Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff andererseits ergab sich, dass die Essigsäure polymerisierte Molekeln bildet; in den niedrigeren Konzentrationen sind Doppelmolekeln, in den höchsten vielleicht auch noch höher assoziierte Molekeln vorhanden. Dieses Ergebnis steht mit dem Befunde anderer Autoren in Übereinstimmung, die ebenfalls für die Essigsäure die Existenz von hoch polymerisierten Molekeln angeben. Auch bei der Chloressigsäure sprechen die Verteilungsversuche für die Bildung von polymerisierten Molekeln; doch wird man hier in der Annahme von höheren als Doppelmolekeln nur vorsichtig vorgehen können, da sonst noch niemals für diese Säure Anzeichen einer höheren als doppelten Assoziation gefunden worden sind. Bei der Pikrinsäure sind nach der Verteilung in chloroformiger und bromoformiger Lösung Doppelmolekeln vorhanden, die mit der Verdünnung eine zunehmende berechenbare Dissoziation in einfache erleiden. Ausserdem ist hier in der wässerigen Schicht auf die Ionenspaltung Rücksicht zu nehmen Die Verhältnisse liegen genau so, wie W. Herz und Herbert Fischer (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 38, 1138) bei der benzolischen und toluolischen Pikrinsäurelösung beschrieben haben.

Autoreferat (W. Herz).

107. Bredig, G. und **Fraenkel,** W. — „*Eine neue, sehr empfindliche Wasserstoffionenkatalyse.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 525—528, 1905.

Das Gesetz der isothermen Wasserstoffionenkatalyse des Diazoessigesters lässt sich zusammenfassen in die kinetische Gleichung:

$$\frac{dC_{Ester}}{dT} = k_h \cdot C_{H^{\cdot\cdot}} \; C_{Ester}$$

oder integriert

$$k_h = \frac{1}{C_{H^{\cdot\cdot}} \, 0{,}4343\, t} \log 10 \frac{C_{a\,Ester}}{C_{e\,Ester}},$$

worin C_{Ester} allgemein die Konzentration des Diazoessigesters, resp. $C_{a\,Ester}$ und $C_{e\,Ester}$ diese Konzentration am Anfang resp. Ende der Reaktionsdauer t, $C_{H^{\cdot}}$ die Konzentration des vorhandenen katalysierenden Wasserstoffions und k_h die Geschwindigkeitskonstante bei der Einheit der letzteren bedeuten. Diese Reaktion lässt sich also zur sehr angenäherten Bestimmung von äusserst kleinen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen von der Grössenordnung $^1/_{1000}$ n und weniger bei niedriger Temperatur benutzen, wo die bisherigen Methoden der Zuckerinversion und der Methylacetatkatalyse nur sehr schwierig, resp. nur bei viel höheren Temperaturen zum Ziele führen. Damit dürfte diese Methode vielleicht zur Bestimmung äusserst geringer Aziditäten bei niederer Temperatur mit verhältnismässig einfachen Mitteln (Gasbürette und Taschenuhr) anwendbar sein, so lange Nebenreaktionen des Esters ausgeschlossen sind. Durch Erhöhung der Temperatur über 25^0 hinaus wird man die Empfindlichkeit noch bedeutend steigern können und nur in den sauren Eigenschaften des Wassers und durch eine eventuell aus den Gefässen und der Luft stammende Verunreinigung und die des Esterpräparates eine Grenze finden. Die Reaktionen des Diazoessigesters laden noch zur Bearbeitung einer ganzen Reihe von Problemen ein. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen, rein wässerigen Systeme lässt sich studieren, ebenso die adiabatische Reaktionskinetik der obigen stark exothermen und bei höheren Temperaturen mit konzentrierten $H^{\cdot}$-Ionenlösungen geradezu explosionsartigen Reaktion.

(Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium).

F. Warschauer.

Elektrochemie.

108. Marino, L. — „*Sul comportamento elettromotore del molibdeno e su alcune analogie con quello del cromo.*“ (Über das elektromotorische Verhalten des Molybdäns und einige Analogien mit demjenigen des Chroms.) Gazz. chim. ital., XXXV, p. 193—224, 1905.

Während das Molybdän chemisch zu den Elementen gehört, welche verschiedene Wertigkeit besitzen (es fungiert 2,3- und 6-wertig), zeigt es in seinem elektromotorischen Verhalten grosse Einförmigkeit, da es stets 6-wertig auftritt. Wie das Chrom, mit dem es ja zu einer Reihe gehört, kann es aktiv und passiv sich gegen Säuren verhalten.

Aktiv ist es in Berührung mit Brom, Chlor, Salpetersäure, Chlorsäure, mit Oxydationsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch gegen konzentrierte Lösungen von Salz, Schwefel, Chrom, Fluorwasserstoff und Kieselfluorwasserstoffsäure ist es aktiv, jedoch erst bei höherer Temperatur.

Es wird hier der gleiche Wert für die elektromotorische Kraft wie bei den Säuren der ersten Gruppe erreicht. Die Stromstärke ist von wesentlicher Bedeutung für die Reaktionsfähigkeit. Bei einem Strom von 0,004 Ampère und darunter ist Molybdän mit den erwähnten Säuren aktiv. Zwischen 0,004—0,10 Ampère liegt das Gebiet der Passivität, stärkere Ströme bewirken schnell die Reaktivierung des passiven Metalls. Der Eigenstrom der Kette

$$Mo \mid RX \mid H_2CrO_4 \mid Pt$$

genügt schon zur Hervorrufung des passiven Zustandes. Die Differenz zwischen dem Potential des kathodisch wirkenden Molybdäns im aktiven (+ 1,5 Volt) und passiven Zustande (+ 0,20 Volt) beträgt im Mittel ca. 1,3 Volt.

Als Anode bildet es wie Chrom lösliche Verbindungen, in denen 6-wertiges Molybdän enthalten ist, MoO_3 resp. MoO_2X_2, wo X ein Halogen bedeutet.

Ist der Komplex bei MoO_2X_2 unbeständig wie beim Jodid, so bildet sich keine lösliche Molybdänverbindung, wohl aber wird aus KJ bei anodischem Molybdän Jod frei gemacht. Der Rückgang des passiven Zustandes in den aktiven geht schneller als beim Molybdän vor sich. Das Molybdän gehört zu den Elementen, welche nach Hittorf nicht chemische in elektrische Energie verwandeln können.

Firenze, Laboratorio di Chimica Farmacentica del R. Istituto di Studi superiori. H. Grossmann.

109. Spencer, J. F. — *„Über die elektromotorische Wirksamkeit verdünnter Amalgame.“* ZS. f. Elektrochem., 11, p. 681–684, 1905.

Gegenstand der Untersuchung war festzustellen, ob es möglich wäre, eine edlere Elektrode aus einem unedlen Metall zu erhalten, so dass man die Entladungspotentiale stark elektroaffiner Ionen, z. B von $Mg^{\bullet\bullet}$, direkt messen könnte. Wenn nämlich ein ganz verdünntes Amalgam, dessen Zusammensetzung bekannt ist, ein konstantes Potential hätte, so müsste dieses viel edler sein, als das des reinen Metalles. Es wurde aber sehr bald gefunden, dass die sehr verdünnten Amalgame keine konstanten Potentiale haben, im Gegenteil in Berührung mit den Lösungen ihre Zusammensetzung ändern und ziemlich schnell ein Gleichgewicht durch Bildung von Quecksilbersalz herstellen. Wenn so nun auch die Ausgangsfrage der Untersuchung negativ beantwortet war, so wurden doch sehr interessante Resultate erhalten. Die Versuche wurden mit Zink, Kadmium, Blei, Thallium und Kupfer ausgeführt.

(Breslau, Anorganische Abteilung des Universitätslaboratoriums.)
F. Warschauer.

110. Mönch, W. — *„Über die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulfür, Silber-, Blei- und schwarzem Quecksilbersulfid.“* Neues Jahrb. f. Min., Beilage-Bd. 20, p. 365—435, 1905.

Die Änderung der Leitfähigkeiten der genannten Sulfide mit der Temperatur zeigt vielfach Abweichungen vom normalen Verhalten.

Die Sulfide wurden zu Zylindern gepresst, die in einem Glasrohr eingeschlossen, im Wasser oder Paraffinbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurden.

Die Leitfähigkeit wurde mit der Wheathstonschen Brücke und dem Telephon gemessen.

Kupfersulfür. Untersucht wurde Kupferglanz von Bristol (Connecticut) und von Redruth, ferner künstliches Cu_2S (reguläre Mod). Der Widerstand fällt bei allen stetig bis 95° bleibt bis 150° konstant, steigt plötzlich bis 170°, um von da ab mit deutlichem Knick allmählich anzusteigen.

Die plötzlichen Änderungen der Leitfähigkeit müssen auf das Auftreten verschiedener Modifikationen zurückgeführt werden. Beim gepressten künstllichen Kupfersulfür nimmt die Leitfähigkeit beim Liegenlassen ab.

Silbersulfid. Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab, bei 100—120° ist eine Unstätigkeit beobachtet worden, ebenso bei etwa 173°. Untersucht wurden Silberglanz von Schneeberg in S. und solcher von Freiberg.

Amorphes Silbersulfid verändert seine Leitfähigkeit nach dem Pressen. Bei 65° ist die Änderung unstätig, wahrscheinlich durch den Übergang in die kristallinische Modifikation bedingt. Im übrigen verhält es sich wie der Silberglanz.

Mischungen von Silbersulfid und Kupfersulfür besitzen einen um so grösseren Widerstand je grösser der Silbersulfidgehalt ist.

Alle zeigen oberhalb 70° einen Umwandlungspunkt der mit wachsendem Ag_2S-Gehalt sich nach höheren Temperaturen verschiebt.

Eine zweite Umwandlung bei höheren Temperaturen ist nur schwach bemerkbar. Mischungen die amorphes Ag_2S enthalten zeigen ferner einen charakterischen Umwandlungspunkt bei 65°.

Bleisulfid. Untersucht wurden Bleiglanz von Freiberg und vom Monte Poni (Sardinien), Bleischweif von Clausthal und von einem unbekannten Fundort. Erhitzt man die frischen Zylinder, so zeigt die Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur bei etwa 40° eine Unstätigkeit. Erhitzt man sie vorher auf 200° so tritt sie nicht auf, es geht das Bleisulfid in eine gutleitende Modifikation über. Amorphes Bleisulfid gab unübersichtliche Resultate.

Bleischweif von Clausthal hat einen mit wachsender Stromintensität sinkenden Widerstand.

Schwarzes Quecksilbersulfid. Bei der Pressung schwache Detonationen zu hören.

Der Widerstand nimmt von 20—160° fast geradlinig ab.

Beobachtungen mit Gleichstrom. Der Widerstand ist von der Richtung des Stromes abhängig. Bei Bleisulfid konnte keine Polarisation aber ein Thermostrom beobachtet werden. D'Ans.

111. Lowry, T. M. — *„An Application to Electrolytes of the Hydrate Theory of Solutions (with discussion).“* Trans. Faraday Soc., I, p. 197 bis 214, August 1905.

The object of the Paper is to consider the possibility of extending the hydrate theory to electrolytes in such a way as to take account of the observations which form the experimental basis of the theory of electrolytic dissociation. The hydrate theory postulates that an aqueous salt solution consists of a mixture of hydrates in equilibrium with the solvent and with one another. But it must be supposed that even in solution there is a limit to the possibility of hydrate formation, so that ultimately a stage will be reached at which the molecule as such will be unable to combine with any further quantity of water. The ionisation of an aqueous electrolyte consists essentially in a further process of hydration whereby the fully hydrated molecule combines with an additional quantity of water to form two or more hydrated ions. The hydration of the ions is thus conceived to be the primary cause of the ionisation of aqueous electrolytes. It is believed that this extension of the hydrate theory to the phenomena of electrolysis may help to remove the fundamental difficulty of Arrhenius's theory, namely, the absence of a motive for electrolytic dissociation. The Paper summarises the evidence in support of this theory. F. S. Spiers.

112. Fischer, F. — *„Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- oder Drosselzelle.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 10, p. 869—877.

Aluminium verhindert bekanntlich in manchen Elektrolyten, z. B. in den Lösungen der Sulfate, der Phosphate und ferner in Seifenlösungen,

den Stromdurchgang beinahe vollständig, wenn es als Anode dient, als Kathode jedoch lässt es den Strom fast unbehindert passieren. Verf. hat die Frage von neuem in Angriff genommen, ob es sich bei dieser Ventilwirkung nicht doch nur um die Ausbildung eines abnorm grossen, durch Oxydationsprodukte des Aluminiums gebildeten Übergangswiderstandes handelt. Tatsächlich haben nun die Versuche ergeben, dass der hohe anodische Spannungsverbrauch der Aluminiumelektrode im wesentlichen durch Übergangswiderstand erzeugt wird. Die anodische Polarisation ist an ihm nur mit einem Betrag beteiligt, wie er einer gewöhnlichen Sauerstoffpolarisation zukommt, der ganze Rest ist i. W.

Die Dicken der auf den Aluminiumanoden entstehenden Häute sind den Spannungen proportional. Der Schichtwiderstand und damit die Schichtdicke nimmt so lange zu, bis die durch die Stromstärke repräsentierte Bildungsgeschwindigkeit der Schicht ihrer Auflösungsgeschwindigkeit gleich geworden ist. Letztere ist aber unabhängig von der angewendeten Spannung, die Endstromstärke erscheint daher als Mass für die in allen Versuchen gleiche Auflösungsgeschwindigkeit der Schichtsubstanz durch den Elektrolyten. Dass die von der Anode losgetrennten Häute, die nach Norden aus $Al(OH)_3$ bezw. aus basischem Aluminiumsulfat bestehen, so starr und dicht sind, wie man es eigentlich von $Al(OH)_3$ nicht erwartet, lässt vermuten, dass mit der Entstehung des $Al(OH)_3$ noch ein besonderer Austrocknungsprozess zusammentrifft. Ein solcher ist in Form elektrischer Endosmose denkbar, da in Wasser suspendiertes Aluminiumhydroxyd, ganz gleichgültig, ob das Wasser alkalisch bezw. angesäuert ist oder nicht, nach der Anode wandert.

(Freiburg i. Breisgau, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.)

F. Warschauer.

Chemie.

113. v. Pirani, M. — „*Tantal und Wasserstoff.*" ZS. f. Elektrochem., XI, p. 555—558, 1905.

Die Veränderungen, denen das Tantalmetall beim Glühen in der Atmosphäre eines Gases unterliegt, sind von ausserordentlich durchgreifender Natur. Bei der Vereinigung von Tantal mit Wasserstoff handelt es sich wahrscheinlich um eine chemische Vereinigung und eine zu gleicher Zeit erfolgende Okklusion. Die Menge des zur chemischen Vereinigung notwendigen Wasserstoffes beträgt etwa $1\,^0/_{00}$. Dieser Wasserstoff kann nur durch Schmelzen aus dem Tantal wieder vollkommen entfernt werden. Die maximale aufgenommene Wasserstoffmenge beträgt etwa das 740 fache des eigenen Volumens, wovon also etwa das 550 fache Volumen nur durch Okklusion aufgenommener Wasserstoff ist, welcher durch Glühen leicht wieder entfernt werden kann. Die Eigenschaften des Tantals werden jedoch ausschliesslich durch den chemisch gebundenen Wasserstoff geändert.

F. Warschauer.

114. Baur, E. und **Voermann,** G. L. — „*Über Eisen- und Chromnitrid.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 467—478. 1905.

Eisennitrid. Die Bestimmung der Maximaltension des Fe_2N ist wegen der Grösse der N_2-Tensionen experimentell nicht durchführbar.

Aus $Fe + N_2$ konnte bei Temperaturen bis zu heller Glut, und bei N_2-Drucken von 14 Atm. (bei 600°) die Bildung von Fe_2N nicht beobachtet werden.

Wird Fe_2N erhitzt, so steigt die N_2-Tension stetig an.

Die Bestimmung des Gleichgewichtes $2Fe_2N + 3H_2 \rightleftarrows 4Fe + 2NH_3$;

$$K = \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}$$

ergab für 480° 8750 mm,

K = 9,4, 12,4, 4,9, 3,6, 4,7.

Versuch 1 und 2 gingen von NH_3 aus, 3, 4, 5 von H_2.

Aus den Messungen der Dissoziation des NH_3 von Haber und van Oordt (ZS. f. anorg. Ch., 43, 111, 1905) und aus den eben angeführten Bestimmungen berechnet sich die N_2-Tension des Eisennitrides von der Grössenordnung 10^4 Atmosphären.

Chromnitrid hat für 800° eine Dissociationsspannung von etwa 100 mm N_2.

Die Tensionen lassen sich nicht genau bestimmen, da das Chromnitrid die Erscheinung des „Altern" zeigt, die Tension wächst mit der Zeit und ändert sich mit der Bruttozusammensetzung der festen Substanz.

Diese Erscheinung dürfte auch beim Eisen in beschränktem Masse auftreten.

Während Cr Ammoniak stark zersetzt, liess sich aus CrN und H_2 bei 560° kein NH_3 in messbaren Mengen erhalten (ber. 115 mm NH_3).

Bestätigt sich dieses Verhalten auch fernerhin, so würde der eigentümliche Fall einer „einseitigen" Katalyse vorliegen, was von theoretischen Gesichtspunkten von grosser Bedeutung wäre. D'Ans.

115. Cohen, E. und **Strengers,** Th. — *„Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. Dritte Mitteilung."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 129—170, 1905.

Nachdem die ersten beiden Mitteilungen über das explosive Antimon nichts Wesentliches zum Verständnis der Natur dieses merkwürdigen Körpers gebracht hatten, wird in dieser letzten Mitteilung durch kalorimetrische Messungen zur Lösung der Frage geschritten.

Aus dem nicht explosiven Antimon kann durch Erhitzen nicht das darin vorhandene $SbCl_3$ vertrieben werden ebenso wie aus dem nicht an der Luft explodierten explosiven Antimon, so muss man die Annahme machen, dass man es hier mit einer festen Lösung zu tun hat. Zunächst wird nun nachgewiesen, dass diese Lösungsmittel in beiden Fällen das gewöhnliche Antimon ist. Der Beweis wird durch kalorimetrische Messung der Wärmetönung bei der Reaktion $Sb + Br_2$ (gelöst in CS_2) $= SbBr_3 +$ Lösungswärme des gebildeten $SbBr_3$ in CS_2 erbracht. Mit Hilfe der hierfür erhaltenen Zahlen lässt sich die Wärmetönung beim Reagieren des $SbCl_3$ haltigem Sb mit Br unter der Annahme, dass dies Sb gewöhnliches Antimon sei, im voraus berechnen. Das Experiment ergibt Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Ausführlich wird sodann über die Messungen der Explosionswärme berichtet. Diese wird zunächst mit Hilfe obiger Methode bestimmt, indem von der Summe der Reaktions- und Lösungswärme für explosives Antimon dieselbe Grösse für das entsprechende explodierte Antimon in Abzug gebracht wird. Für die verschiedenen Arten explosives Antimon ergeben sich hierbei dieselben Zahlen für die Explosionswärme, so dass geschlossen werden kann, dass in allen die gleiche Modifikation vorliegt, die sich bei der Explosion in gewöhnliches Antimon umwandelt.

Interessante Aufklärungen über die Natur der festen Lösung von Antimonhalogenid in Antimon, wie sie im explosiven Antimon vorliegt,

zeitigen die direkten Messungen der Explosionswärme: Wenn dafür gesorgt wird, dass die bei der Explosion entstehende Wärme schnell genug fortgeleitet wird, also das gelöste Antimonhalogenid nicht ausgetrieben werden kann, so ergeben sich sehr gut übereinstimmende Zahlen für die Explosionswärmen berechnet auf 1 g explosives Sb. Es stellt sich dagegen heraus, dass wenn die Wärme nicht abgeleitet wird, ein konstanter Betrag Antimonhalogenid ausgetrieben wird, während eine stärkere Wärmetönung sich bemerkbar macht. Es wird so möglich, die Austreibungs- resp. die Lösungswärme des Halogenids im Antimon zu messen.

Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass im explosiven Sb eine monotrope Modifikation des Antimons vorliegt, dass die feste Lösung eine übersättigte ist, da sie mit der Zeit von selber gelöstes Halogenid abgibt und dass bei dem Lösungsvorgang eine Volumzunahme eintritt.

Ein Rückblick über die frühere Literatur vom gewonnenen Standpunkt aus schliesst die Abhandlung. A Geiger.

116. Meyer, Julius. — *„Zur Theorie der Autoxydation."* Journ. prakt. Chem., 72, p. 278—296, 1905.

Nach der Theorie von Engler und Bach tritt Sauerstoff bei der Autoxydation als ganzes Molekül an andere Verbindungen, wobei das gesättigte System

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix}$$

in das ungesättigte

$$\begin{matrix} O - \\ | \\ O - \end{matrix}$$

übergeht. Verf. schliesst sich im wesentlichen der Englerschen Auffassung an und betrachtet seine Ansichten als Erweiterung derselben.

Da die Existenz von zwei vierwertigen Sauerstoffatomen in Form eines beständigen Moleküls unwahrscheinlich erscheint, da auch Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs sich sehr selten, solche mit einem fünfwertigen und einem dreiwertigen Stickstoff aber häufig finden, so erscheint dem Verf. die Annahme eines vierwertigen und eines zweiwertigen Sauerstoffatoms für die Erklärung der Autoxydationsvorgänge am plausibelsten. Die Autoxydation verläuft demnach nach dem Schema

$$A + O_2 = A = O = O,$$

wo A der zu oxydierende Körper ist.

Nach dieser Auffassung ist Wasserstoffsuperoxyd

$$O = O\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix},$$

Ozon

$$O = O = O,$$

Kaliumtetroxyd

$$O = O\begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown OK \end{matrix}$$

Die Formel OH — OH erklärt nicht die reduzierenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds z. B. gegen Ag_2O, $KMnO_4$ etc.

Die Ansicht Manchots, H_2O_2 sei nur Oxydationsmittel, ist nicht richtig.

Der Wasserstoff des Superoxyds kann durch Metalle ersetzt werden. Als wahre Superoxyde sind diejenigen zu betrachten, welche mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd geben.

Ozon ist als Sauerstoffadditionsprodukt

$$O = O\langle + O = O_3$$

aufzufassen, während Wasserstoffsuperoxyd das Reduktionsprodukt ist. Ozon oxydiert Silber zum Oxyd, Wasserstoffsuperoxyd reduziert es wieder zum elementaren Silber. H. Grossmann.

117. Scheuer, Otto. — „*Versuche über die Darstellung von Oxyden des Stickstoffs durch Hochspannungsentladungen in der Luft.*" ZS. f. Elektrochem., XI, p. 565—580, 1905.

Die Versuche wurden teils mit einem Ruhmkorff-Funkeninduktor, teils mit einem Wechselstromhochspannungstransformator ausgeführt, wobei eine gegebene Luftmenge aus einem Wassergasometer durch KOH- und H_2SO_4-Waschapparate in ein Entladegefäss verschiedener Form eingeführt wird, und die reagierten Gase dann eine Reihe von Absorptionsapparaten passieren, worauf sie in einer Mariotteflasche gesammelt zur Gasanalyse dienen. Durch Variation der verschiedenen Bedingungen ergab sich:

1. Bei konstantem Elektrodenabstand und konstanter Energiemenge steigt die Ausbeute mit der Luftgeschwindigkeit.
2. Erhöhte Energiezufuhr verkleinert die Ausbeuten aus einer bestimmten Luftmenge.
3. Bei konstanter Luftgeschwindigkeit und Luftmenge, sowie konstantem Energieverbrauch liegt das Optimum der Ausbeute bei einem Elektrodenabstand, der von diesen Faktoren und Konstruktionsdaten abhängt.
4. Feuchte Luft erhöhte die Ausbeute und gab Anlass zur Bildung von NH_3.
5. Es sind grosse Flammenflächen anzuwenden, wobei die Gase vor einer Rückkehr in die Flamme zu bewahren sind.
6. Von grosser Wichtigkeit ist die Art des angewendeten Stromes, seine Frequenz, Spannung und Stromstärke; hohe Stromstärke ist schädlich.
7. Das angewendete Elektrodenmaterial übte keinen Einfluss auf die Ausbeute, dagegen ist diese von der Elektrodenform, also Flammenform abhängig.
8. Sämtliche Resultate der Ausbeuten und der Endgaszusammensetzung, das Auftreten weisser nicht absorbierbarer Dämpfe, sp. bei feuchter Luft deuten darauf hin, dass in der Flamme bisher unbekannte Stickoxyde entstehen dürften, bezw. bisher nicht bekannte Reaktionen zwischen Stickstoff und Sauerstoff stattfinden.

Die Ausbeuten sind verhältnismässig klein, da bloss die primäre Energie gemessen werden konnte; die Konzentration der Stickoxyde in den reagierenden Gasen erreichte dagegen zeitweilig ziemlich hohe Werte.

(Darmstadt, Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

Autoreferat.

118. Bruni, G. und **Finzi,** F. — „*Studi sulla racemia.*" (Studien über die Racemie.) Gazz. chem. ital., XXXV, II, 111—122, 1905.

Zur Erkennung des wahren Charakters einer inaktiven Substanz kann nach den Versuchen von Bruni (Gazz. chim. ital., XXX, I, 35, 1900) das Studium der kryohydratischen Kurven dienen.

Bilden sich Mischkristalle, so existiert nur ein Ast, dagegen treten zwei Zweige bei einem unhomogenem Gemisch und drei Zweige bei einer Verbindung auf. Nach dieser Methode arbeiteten Adriani (ZS. f. physik. Chem., 36, 168, 1901) und Smits (Liebigs Ann., 325, 344. 1903).

Die Verf. bestimmten die Gefrierpunktscurven des Diacethylweinsäuredimethylesters in der anologen Verbindung der Traubensäure in Äthylenbromid und p-Xylol. Zu der kryohydratischen Lösung der inaktiven Substanz wurden steigende Mengen der aktiven Verbindung hinzugefügt, worauf bei der Bildung eines echten Razemkörpers der Gefrierpunkt bis zu einem konstanten Endpunkt sank.

Dann ist die überstehende Lösung aktiv. Bildet sich nur ein unhomogenes Gemisch, so bleibt der Gefrierpunkt konstant und die Lösung inaktiv.

Durch Bestimmung des Drehungsvermögens und durch Analyse lässt sich das Verhältnis der inaktiven und aktiven Komponenten finden. Es lassen sich aus diesen Ergebnissen dann die Gleichgewichtskurven zeichnen, was die Verff. für alle möglichen Fälle ausgeführt haben. Bei der Untersuchung der obigen Ester war der Ester der Traubensäure löslicher als die Ester der aktiven Weinsäure. Bei der Untersuchung der Ammoniumtartrate und des -racemats in Wasser erwiesen sich die Tartrate als leichter löslich.

Wenn sich pseudoracemische Mischkristalle bilden, so gelangt man zu keinem konstanten Gefrierpunkt, auch die Drehung erreicht keinen konstanten Wert. H. Grossmann.

119. Bruni, G. — „*Studi sulla racemia.*" (Studien über die Racemie.) Gazz. chim. ital., XXXV, II, p. 122—132, 1905.

Mit Hilfe von Diagrammen und graphischer Darstellung erläutert der Verf. in der die Fortsetzung der Arbeit mit Finzi bildenden Abhandlung seine Ansicht über den Zustand der gelösten Substanzen, wie er sich aus dem Gang der Isothermen und der Gefrierpunktsfläche ergibt.

Da steigende Mengen des Traubensäureesters zu einer Lösung des Dimethylesters der Diacethylweinsäure stets ein zu hohes Molekulargewicht in der Äthylenbromid- oder Xylollösung ergab, so folgt hieraus die Abnahme des nicht gespaltenen Racemkörpers.

Auch in einer Lösung von Diphenylmethan und Naphthalin ist der Racemester partiell racemisiert, das gleiche gilt vom Äthylester der Dibromphenylpropionsäure in Naphthalinlösung bei Gegenwart der d-Verbindung.

H. Grossmann.

Varia.

120. Crookes, Sir William. — „*A New Formation of Diamond.*" Proc. Roy. Soc. A., 1905, p. 458—461.

It is estimated that the boiling-point of carbon is 3870° (absolute), the melting-point 4400°, the critical temperature 5800°, and the critical pressure 15 tons per square inch.

In recent experiments by Noble on the explosion of cordite in closed vessels pressures of 50 tons to the square inch and temperatures of 5400° have been obtained, hence if there were sufficient-time the conditions were here favourable for the solidification of liquid carbon to the crystalline state.

The author has treated some of the residues obtained by Noble after his explosions as Moissan did his granulated iron, removing first the amorphous carbon, graphite, silica, &c., and afterwards the crystalline silicon carbide (fusing with potassium bifluoride and 5 per cent. nitre); finally the residue was heated in fuming sulphuric acid. The crystals ultimately remaining could only be diamonds, and crystallographic examination by Bonney and by Miers confirmed the supposition. The work is being continued. F. S. Spiers.

121. v. Bolton, W. — *„Die Härte des geschmiedeten Tantals."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 503—504, 1905.

Die Härte des geschmiedeten Tantals wurde von der Abteilung für Gesteinsbohrmaschinen von Siemens und Halske geprüft; es ist durch folgende Eigenschaft charakterisiert: Mit einer ganz besonderen harten und feinen Feile lässt es sich wohl feilen, greift aber die Feile nicht an. Ein gelb angelassener Kerner gibt einen Eindruck, die Spitze wird aber dabei verdorben. Ein besonders harter kleiner Meissel von 4 mm Breite wurde bei jedem Schlage stumpf. Im Wasser gehärteter glasharter Stahl ritzt das geschmiedete, schwach oxydische Tantal, wird aber dabei bald stumpf, so dass man mit derselben Spitze keine weiteren Risse machen kann. Es wurden zwei Bohrer aus feinkörnigem Gussstahl gefertigt, in Quecksilber gehärtet und hellgelb angelassen, ihnen also die grösstmögliche Härte gegeben. Der eine Bohrer hatte eine gewöhnliche Bohrerschneide, der andere eine dreikantige. Mit dem ersten Bohrer wurde das 1 mm starke Blech mit Hilfe von Terpentinöl in 7 Minuten, mit dem zweiten in 10 Minuten bei kräftigem Druck auf die Bohrer perforiert, wobei die Schneiden der Bohrer stumpf wurden. Das bei Rotglut geschmiedete, etwas oxydhaltige Tantal hat eine Härte, die der des allerbesten und aufs sorgfältigste gehärteten Stahls gleichkommt, diesen aber in der Zähigkeit weit übertrifft.

(Charlottenburg, Siemens u. Halske, Akt.-Ges.)

F. Warschauer.

Bücherbesprechungen.

122. Ziegler, J. H. — *„Die wahre Ursache der hellen Lichtstrahlung des Radiums."* Zweite verbesserte Auflage, 54 S., Zürich, Art. Inst. Orell Füssli, 1905.

Wir haben es hier mit einem Machwerk zu tun, dessen Verf. das in den letzten Jahren in weiten Kreisen der Radiumforschung entgegengebrachte Interesse benutzt, um seinerseits unter Hinweis auf etwa noch ungeklärte Erscheinungen ein phantastisches Durcheinander zu verbreiten, der sich mit ganz unverständlicher Kühnheit über alle wissenschaftlichen Tatsachen hinwegsetzt und an deren Stelle haltlose Vorstellungen substituiert, die schliesslich in den Schlagworten Dornröschen, unbefleckte Empfängnis, Luzifer und ähnlichem ausklingen. A. Becker.

123. Nernst, W. — *„Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess in den Gasmotoren."* Vortrag in der 46. Hauptversammlung zu Magdeburg. 36 p. J. Springer, Berlin, 1905, Pr. 1 Mk.

Der Vortragende bringt das wenige, was über die Theorie der Verbrennung in Gasmotoren bekannt ist, in übersichtlicher Form und deutet

hier und da an, welche Gesichtspunkte bei der Konstruktion von Gasmotoren voraussichtlich nach der Theorie der explosiven Verbrennungserscheinungen zu berücksichtigen wären, und welche Verbesserungen möglicherweise erzielt werden könnten.

Die maximale Arbeit, die durch Verbrennung eines Stoffes gewonnen werden kann, gegeben durch

$$A = RT \ln \ln K,$$

lässt sich, wie der Vortragende zeigt, in einzelnen Fällen genau, in anderen wenigstens annähernd berechnen.

Praktisch wird sie meist gleich der Verbrennungswärme gesetzt, was in grober Annäherung in praxi zulässig ist.

Der Maximaldruck, der bei einer Explosion im geschlossenen Raum die Gasmasse ausübt und der als treibende Kraft im Gasmotor verwendet wird, ist von verschiedenen Beobachtern experimentell ermittelt worden und kann auch aus der Summe der Verbrennungswärme und den specifischen Wärmen der Gase des verbrannten Gemisches berechnet werden.

Was die Fortpflanzung der Entzündung im explosiven Gasgemisch anlangt, so erfolgt sie teils durch Wärmeleitung auf dem Wege der langsamen Verbrennung, teils rein hydrodynamisch durch Selbstzündung infolge der Fortpflanzung des Druckes sehr kräftiger Kompressionswellen (Berthelots Explosionswelle).

Der Umstand, dass die Explosionsmotoren erheblich weniger Arbeit leisten als sie bei idealer Ausnützung geben könnten, im Gegensatz zu der mit grossen Vollkommenheit arbeitenden Dampfmaschine, hat seinen Grund in erster Linie in den erheblichen Verlusten durch Strahlung und Konnektion wegen der sehr hohen Entflammungstemperatur.

R. Kremann.

124. Baumhauer, H., Prof. a. d. Univ. Freiburg (Schweiz). — „*Die neuere Entwickelung der Kristallographie.*“ Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 7, VIII und 184 S. mit 64 Abbild. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1905. Preis geh. 4,—, geb. 4,60 Mk.

Im ganzen gibt uns das Werk einen recht guten Überblick über den heutigen Stand der Kristallographie und ihre bedeutsamen Fortschritte in den letzten Jahren. Besonders hervorgehoben, dem Leserkreis entsprechend, dem das Buch zugedacht ist, sind die Kapitel, die Chemiker und Physiker besonders interessieren dürften, so die schönen Erscheinungen der flüssigen und fliessenden Kristalle, die physikalischen und optischen Eigenschaften und Anomalien der Kristalle, die Ätzfiguren, die Auflösung und das Wachstum der Kristalle, die Isomorphie, Polymorphie und deren Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung der Verbindungen.

Nicht unerwähnt sollen die Kapitel bleiben, die die schönen Fortschritte der kristallographischen Projektion, der Lehre der Symmetrieverhältnisse und die Gesetze des Kristallbaues und der Zwillingsbildung behandeln; sie setzen aber nicht gerade bescheidene Vorkenntnisse des Laien voraus und dürften daher von grösserem Nutzen auch für Kristallographen sein.

Wenn der Ref. sich erlauben darf in betreff des Buches einen Wunsch auszusprechen, so wäre es der, einer ausführlicheren Angabe der Literatur, die gerade bei solchen Werken, die einen weiteren Leserkreis mit den Fortschritten einer Wissenschaft vertraut machen sollen, von unschätzbarem Werte ist.

D'Ans.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. | 1. Februar 1906. | No. 3.

Physik.

125. Hahn, O. — *„Ein neues radioaktives Element, das Thoriumemanation aussendet.“* Chem. Ber., 38, p. 3371—3375, 1905.

Der Verf. berichtet über das neue radioaktive Element (cf. Ref. No. 1389, Bd. II), das den Namen „Radiothor“ führen soll und den aktiven Bestandteil des selbst nicht aktiven Thors bildet, seine Darstellung und Eigenschaften. Das erste Zerfallsprodukt von Radiothor ist Thor X; dass es mit diesem nicht identisch ist, ist aus dem Umstand zu ersehen, dass die Aktivität von Radiothor über ein halbes Jahr konstant bleibt, während die Aktivität von Thor X innerhalb von 4 Tagen auf den halben Wert sinkt.

Was die Emanation von Radiothor anlangt, so zeigt sie sich nach allen angestellten Untersuchungen als vollständig identisch mit der Thoriumemanation. Alles spricht dafür, dass zwischen Radiothorium und Thorium ein ähnlicher genetischer Zusammenhang besteht, wie er von Soddy zwischen Radium und Uran nachgewiesen wurde. R. Kremann.

126. Greinacher, H. und **Herrmann,** K. — *„Über eine an dünnen Isolatorschichten beobachtete Erscheinung.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 922 bis 934, 1905.

Es ist bereits früher berichtet worden über die Ursache der elektromotorischen Kraft von Gaszellen, die dadurch gebildet sind, dass man zwei Metalle einander gegenüberstellt und das dazwischen befindliche Gas ionisiert. (Vgl. Bd. II, Ref. No. 654, 1905.) Da sich ergeben hatte, dass die elektromotorische Kraft durch das Vorhandensein einer als Elektrolyt wirkenden, dünnen Wasserhaut auf den Metallen bedingt ist, so war zu erwarten, dass man eine solche Zelle polarisieren könne. Wurde einer mit Marckwaldschem Radiotellur überzogenen Platte eine gewöhnliche Metallscheibe gegenübergestellt, so liess sich die so gebildete Zelle in der Tat im einen und andern Sinn polarisieren. Wird die Feuchtigkeitshaut durch Erhitzen der Zelle in einem abgeschlossenen Glasgefäss bei Gegenwart von P_2O_5 entfernt, so verschwindet die elektromotorische Kraft. Lässt man nun einen Strom durch die Zelle gehen, so ist anzunehmen, dass nun keine Polarisation mehr eintritt und die elektromotorische Kraft infolgedessen auch nachher gleich Null gefunden wird.

Es zeigte sich nun aber gerade, dass die Metalle nach Durchgang eines Stroms sehr hohe Spannungen, bis zu 60 Volt, aufwiesen. In diesem Falle konnte von einer Polarisation im gewöhnlichen Sinne allerdings nicht mehr die Rede sein, und es frug sich nun, woher diese „Aufladeerscheinung“ komme. Dass sie nicht von einer Ladung der Glaswand herrührte, war daran zu erkennen, dass die „Aufladespannung“ selbst bei Kurzschliessen der Zelle nur langsam wieder verschwand. Wurde ferner der eine Pol geerdet, der andere mit einer Kapazität von 0,1 bis 1 Mikrofd. verbunden, so lud sich diese bis zu namhaften Spannungen (bis 6 Volt) auf. Es war demnach die aus der Aufladezelle zu bekommende Elektrizitätsmenge nicht unerheblich. Es wurde festgestellt, in welcher Weise die Aufladespannung mit der Dauer des polarisierenden Stroms zunimmt. Es ergab sich, dass die Spannung nach einer Exponentialkurve bis zu einem

Endwert anstieg. Wurde darauf die Zelle kurz geschlossen, so nahm die Spannung ebenfalls nach einer Exponentialkurve wieder ab. Indem man das Glasgefäss, in das die Zelle eingeschmolzen war, und das in einer Erweiterung das P_2O_5 enthielt, auch mit CO_2 und H_2 füllte, konnte man den Einfluss des Gases untersuchen. Es zeigte sich, dass die Aufladung auch bei Verwendung der genannten Gase eintrat. Ferner war es gleichgültig, aus welchem Metall die Elektroden bestanden und in welcher Richtung der Strom durchgesandt wurde. Indem man statt zwei Elektroden deren drei einschmolz, so dass man je zwei zur Aufladung benutzen, die dritte isoliert lassen konnte, liess sich auch feststellen, wie gross die Aufladespannung an jeder Platte einzeln war. Denn, da jeweils die dritte Platte nicht aufgeladen war, also das Potential Null hatte, so brauchte man dazu nur die beiden übrigen einzeln gegenüber dieser zu messen.

Es wurde sodann noch eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zu der Annahme führten, dass die Aufladung infolge einer dünnen (unsichtbaren) an die Metalle hin sublimierten P_2O_5-Schicht entstehe. Danach war zu erwarten, dass auch andere dünne halbisolierende Schichten die Erscheinung zeigen. Auf einer Nickelplatte wurde alkoholische Schellacklösung verdunstet. Stellte man nun dieser Platte in freier Luft eine mit Radiotellur belegte Kupferplatte gegenüber, so liess sich auch an dieser Zelle eine Aufladung nachweisen. Eine solche liess sich auf folgende Weise auch ohne Verwendung von Radiotellur erzielen. Wurde nämlich die mit Schellack überzogene Nickelplatte einige Minuten dem Spitzenstrom einer Elektrisiermaschine ausgesetzt, so ergab die Platte, gegenüber dem Kupferpräparat gemessen, bedeutende Spannungen.

Es wird zum Schluss noch die Frage berührt, ob durch die Aufladeerscheinung die früheren bezw. des Voltaeffekts gefundenen Ergebnisse modifiziert werden. Die Versuche sprechen nicht dafür. Vielmehr bieten die neueren Versuche noch eine Ergänzung zu den früheren, insofern sie zeigen, dass die elektromotorische Kraft der Gaszelle durch vollkommene Entfernung der Feuchtigkeit auch in Gegenwart von Wasserstoff und bei Benutzung von Edelmetallen verschwindet. Autoreferat.

127. Blanc, A. — „*Résistance au contact.*“ Ann. de Chim. et de Phys. (8), t. 5, p. 433—470 et t. 6, p. 1—81, 1905.

Les conclusions générales de ce long mémoire sont les suivantes:

1. L'examen optique du cohéreur montre que la cohération ne se produit qu'au contact, qu'il ne se forme pas de pont et qu'il n'y a pas traces de fusion; ou est ainsi amené à supposer par là que le diélectrique ne peut jouer le rôle essentiel dans le phénomène de la cohération. Cette manière de voir est confirmée par l'étude des actions sur le cohéreur de radiations diverses, telles que la lumière ultra-violette, les rayons Röntgen et les rayons du radium.
2. D'autre part les expérieures réalisées avec un contact entre gouttes de mercure, ou avec un contact placé dans le vide, montrent que le rôle essentiel n'appartient non plus, dans le phénomène de la cohération, ni aux oxydes, ni aux gaz condensés.
3. Aucune des explications antérieurement proposées, n'est donc suffisante, mais l'étude de l'action de la pression sur le contact montre qu'il se produit dans le cas de la pression des variations de résistance, présentant de grandes analogies avec celles

qui se produisent dans la cohération et qui ne peuvent s'expliquer par les propriétés élastiques des métaux considérées en masse homogène. Il faut admettre qu'il se produit en chaque point du contact une modification qui est surtout importante quand la pression est très faible, c'est-à-dire quand ou se trouve dans les conditions où le contact fonctionne comme cohéreur. Les analogies entre la cohération et l'action de la pression nous conduisent à penser que c'est aussi cette modification qui, hatée et exagérée par le passage du courant, constitue la cohération. Elle doit consister en une pénétration mutuelle des couches de passage par diffusion de leurs molécules, phénomène déjà nécessaire pour expliquer les expériences classiques de W. Spring.

4. Cette explication est d'accord avec les phénomènes complexes rencontrés dans l'étude de la cohération par un courant continu, et sert à les éclairer. Ces phénomènes sont les suivants: la résistance éprouve une diminution progressive dans le temps qui constitue le phénomène irreversible de la cohération; elle éprouve en outre des variations réversibles quand la cohération n'a pas le temps de se produire ou, quand elle est complètement terminée; aucune discontinuité n'apparaît jamais dans ces phénomènes. Le fait de changer le sens du courant pendant qu'il produit la cohération provoque des variations de résistance qui montrent nettement que le phénomène peut se ramener uniquement à des actions mécaniques et thermiques exercées sur une masse homogène.
5. L'explication proposée exige que la conductibilité d'un métal diminue très vite quand la densité diminue. Le théorie cinétique des métaux conduit en effet à cette conclusion, et ce point est vérifié par des faits nombreux et bien connus, mais restés sans lien jusqu'ici. Enfin, on peut toujours en s'aidant de la théorie cinétique, se rendre un compte au moins qualitatif de la plupart des particularités, rencontrées dans l'étude de la cohération par le courant.

C. Marie.

128. Coste, M. — *„Sur la conductibilité électrique du sélenium.“* C. R., t. 141, p. 715—717, 1905.

Le sélenium soigneusement purifié est fondu entre deux lames de charbon puis étudié au point de vue de sa résistance. Les mesures montrent l'influence de la structure particulière de chaque échantillon; elles montrent également que pour obtenir du sélenium très sensible à l'action de la lumière il faut l'obtenir à l'état métallique sous une forme aussi peu compacte que possible.

L'effet de la lumière parait à l'auteur du à deux causes:

1. modification de la nature de la surface;
2. effet thermique dû à l'absorption des radiations lumineuses.

C. Marie.

Stöchiometrie.

129. Richards, Theodore William and **Wells,** Roger Clark. — *„A Revision of the Atomic Weights of Sodium and Chlorine.“* Publication 28, Carnegie Institution of Washington. Also, Journ. Am. Chem. Soc., 27, 459; also ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 56—135, 1905.

This investigation consisted of a very careful quantitative study of three ratios—namely, AgCl : NaCl, Ag : NaCl, and Ag : AgCl.° The effort was made to test every operation involved in the execution of the experiments. In the course of the work, the following points were developed:

1. Sodic chloride, obtained from many sources and purified in many ways, always gave the same equivalent weight.
2. Fusion in vacuum of salt already fused in air caused no change in this equivalent weight.
3. Argentic chloride precipitated from aqueous solutions always occludes traces of other substances present, and those traces can not always be eliminated. Very dilute solutions must hence be used in precipitation.
4. The conditions governing the occlusion and release of these impurities were minutely studied, and it was shown that Stas's method of dropping solid salt into a silver solution causes occlusion of salt. Many considerations important in all precise chemical work are discussed.
5. A careful study of the solubility of argentic chloride was made, and the precautions necessary in using the nephelometer in the estimation of traces of chloride and silver were ascertained.
6. Fused argentic chloride probably contains traces of dissolved air, but not enough to affect essentially its weight, since subsequent fusion in vacuum caused no appreciable loss of weight.
7. The most difficult question in the purification of silver was found to be the elimination of the inclosed mother liquor without introducing other impurities. Fusion on pure lime, first in pure hydrogen and then in a vacuum, is the safest method. Stas's silver must have contained at least as much oxygen as Dumas claimed.
8. In ten experiments, 44.5274 grams of sodic chloride yielded 109,1897 grams of argentic chloride.
9. In twelve other experiments, entirely distinct from these, 49,5007 grams of sodic chloride were found to be equivalent to 91,3543 grams of the purest silver.
10. In ten other experiments, again entirely distinct from the preceding, 82,6689 grams of the purest silver yielded 109,8395 grams of argentic chloride. Two very different methods of synthesis were used in this series, and the silver came from various sources, these variations being without effect on the result.
11. If the atomic weight of silver is assumed to be 107,920, sodium is found from the above results to have an atomic weight of 23,006 and chlorine an atomic weight of 35,470. If the atomic weight of silver is taken as 107,930, sodium and chlorine become 23,008 and 35,473 respectively.
12. Many other atomic weights are affected, in their second decimal places, by these changes. In particular, certain slight anomalies previously noticed in Havard work are explained by them, and the atomic weight of nitrogen computed from ammonia is brought nearer to the value required by Avogadro's rule. Other anomalies appear in other places, however, and it is clear that many new atomic-weight investigations must be instituted to explain them, with due attention to hitherto unheeded dangers, especially of occlusion.

Authors.

130. Parsons, Ch. L. — *„Notiz über das Atomgewicht von Kohle und Beryllium.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 215–216, 1905.

Der Verf. hat früher (ZS. f. anorg. Chem., 40, 400) das Atomgewicht des Beryllium aus dem basischen Acetat und dem Acetylacetonat bestimmt. Durch Kombination beider Versuchsreihen lässt sich sowohl das Atomgewicht von Be wie von C unabhängig vom Atomgewicht anderer Elemente durch „simultane Gleichungen“ berechnen: So ergab sich Be = 9,112 und C = 12,007, während früher B = 9,113 gefunden wurde. In der Übereinstimmung liegt ein sicherer Beweis für die Richtigkeit des gefundenen Wertes. Koppel.

131. Guye, Ph. A. et **Davila,** Ch. — *„Densité de l'oxyde azotique; poids atomique de l'azote.“* C. R., t. 141, p. 826—828, 1905.

On trouve pour le poids du litre normal de NO (0°, 760 mm., h = o et h = 45°) L = 1,3402 soit pour la densité rapportée a l'air 1,0367.

Le gaz avait été préparé par trois méthodes:

1. décomposition par le mercure de la solution sulfurique de nitrite on de nitrate de soude;
2. réduction de NO_3H en NO_2Na par le sulfate ferreux;
3. décomposition en solution étendue du NO_2Na par l'acide sulfurique.

On en déduit pour N des valeurs comprises entre 14,006 et 14,01 suivant le mode de calcul des corrections.

Ce résultat confirme la valeur N = 14,009 comme la plus probable pour le poids atomique de l'azote. C. Marie.

132. Treadwell, F. P. und **Christie,** W. A. K. — *„Über die Dichte des Chlorgases.* ZS. f. anorg. Chem., Bd 47, p. 446—455, 1905.

Aus analytischen Versuchen war zu folgern, dass die Dichte des Chlorgases nicht mit hinreichender Sicherheit bekannt sei. Die direkte Wägung einer mit Chlor gefüllten Kugel gegen eine mit Luft gefüllte Kugel von gleichem Volumen ergab:

Dichte des Chlors bei 20° und 730 mm 2,488
„ „ „ „ 10° „ 725 mm 2,489.

Hieraus berechnet sich das Molekularvolumen des Chlors bei 20° zu 22039,2 ccm, bei 10° zu 22030,0 ccm, bei 0° zu 22021,6 ccm.

Koppel.

133. Richards, Theodore W. and **Mark,** K. L. — *„Thermal Expansion of Hydrogen and Carbon Dioxide under Constant Pressure.“* Proc. Am. Acad., Vol. 41, p. 117 &c., 1905.

Improvements in the surroundings, the stability, and the manipulation of the apparatus previously described for the determination of the coefficient of expansion of gases by heat under constant pressure are set forth (Proc. Am. Acad., 38, p. 417, 1902; ZS. f. physik. Chem., 43, p. 425, 1903). The possibility of measuring the pressure of a gas to an accuracy of one thousandth of a millimeter of mercury is shown, and some of the difficulties of the determination of volume and temperature to a corresponding degree of accuracy are pointed out.

Measurements of the coefficient of expansion of hydrogen (0,0036609) and of carbon dioxyde (0,0037282) under constant pressure as far as five significant figures are recorded, and their probable reliability is discussed. The importance of knowledge of the amount of adsorption of gases by glass is mentioned in this connection. The results must not be considered

as final measurements, but their consistency shows that the apparatus is capable of attaining a high degree of precision. Authors.

134. Langevin, P. — *„Une formule fondamentale de théorie cinétique."* Ann. d. Chim. et de Phys. (8), t. 5, p. 245—288, 1905.

L'auteur établit d'abord une formule générale relative au problème de la diffusion l'un dans l'autre de deux gaz agissant l'un sur l'autre de manière quelconque, puis il en donne quelques applications concernant particulièrement les mobilités et les grosseurs des ions. Les valeurs obtenues par le calcul pour les mobilités sont tout à fait de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales. Il en est de même pour les grosseurs des ions à la température ordinaire ou aux températures élevées. C. Marie.

135. Kohnstamm, Ph. — *„Een formule voor den osmotischen druk in geconcentreerde oplossingen, wier damp de gaswetten volgt."* (Eine Formel für den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen, für deren Dampf die Gasgesetze gelten.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIII, p. 781 bis 787. Engl. Übers., VII, p. 723—729, 1905.

Der Wert des osmotischen Druckes lässt sich auf zweierlei Weise bestimmen: rein kinetisch oder mittelst thermodynamischer Ableitung aus einer kinetisch abgeleiteten Zustandsgleichung. Die Versuche, den osmotischen Druck konzentrierter Lösungen zu bestimmen, folgen alle ersterer Methode (so die von Bredig, Noyes, Barmwater, Wind), nur Hondius Boldingh und darauf van Laar haben nach der zweiten Methode gezeigt, dass die Konzentration der Lösung nicht in der Form x, sondern als log (1 — x) in Rechnung zu ziehen ist. Dies ist merkwürdig, weil van't Hoff selbst, obgleich er eine bestimmte Vorstellung über das Wesen des osmotischen Druckes hat, doch ausdrücklich als Grundlage seiner Formeln die thermodynamischen Betrachtungen bezeichnet, mittelst deren er den osmotischen Druck aus den Gasgesetzen ableitet, um so merkwürdiger, da die genannten kinetischen Betrachtungen sich alle berufen auf den Gedankengang, der der v. d. Waalsschen Zustandsgleichung zugrunde liegt, während v. d. Waals selbst deutlich gezeigt hat, dass nach seiner Meinung der osmotische Druck nicht aus direkten kinetischen Betrachtungen sollte abgeleitet werden, sondern auf der zweiten oben angegebenen Weise. Warum der Verf. in diesem Falle direkte kinetische Ableitung für unangebracht hält, wird er in einer folgenden Abhandlung zeigen; hier leitet er mittelst des von v. d. Waals in seiner Molekulartheorie angegebenen Verfahrens, das dort nur auf verdünnte Lösungen angewandt ist, den Druck für beliebige Konzentration ab. Über die Rechnung lässt sich im Auszuge nicht berichten; sie führt zu dem Resultat:

$$p_0 - p_c = -\frac{MRT}{v_0 - x\frac{db}{dx}}\left\{\log\frac{p_c(1-x)}{p_g} - x\frac{d\log p_c}{dx}\right\}$$

wo p_0 und v_0 Druck und Volum der Lösung sind, durch eine Membran in Gleichgewicht mit dem Lösungsmittel, p_g der Dampfdruck des letzteren, x die Konzentration und p_c der Dampfdruck der Lösung als „konstantes Gemisch" gedacht. Daraus folgt, dass, was gewöhnlich als osmotischer Druck bezeichnet wird, nicht $p_0 - p_c$, sondern $p_0 - p_g$ wäre, doch ist der Übergang unschwer zu machen. Nimmt man x klein, setzt man, was dann

erlaubt ist $v_0 = v_g$ und $p_e = p_g$, so wird die Formel gleich der von Boldingh gegebenen:

$$P = p_0 - p_g = - \frac{MRT}{v_g} \log (1 - x),$$

die bei Entwickelung des log. in die van't Hoffsche übergeht.

Es ist nun zu bemerken:

1. dass van Laar sich irrte, als er behauptete, dass im Nenner v_g (resp. v_0) niemals Korrektionsglieder auftreten, von der Molekülgrösse abhängig.
2. dass in der Formel lauter thermische Grössen auftreten, nicht Verdünnungswärmen oder dgl., wie van't Hoff und Ewan meinen.

Dies ist wichtig, weil die kalorischen Grössen experimentell und theoretisch viel schwerer zugänglich sind als die thermischen. Autoreferat.

136. Kohnstamm, Ph. — „*Kinetische afleiding van van't Hoff's wet voor den osmotischen druk in een verdunde oplossing.*" (Kinetische Ableitung des van't Hoffschen Gesetzes für den osmotischen Druck einer verdünnten Lösung.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIII, p. 788—800. Engl. Übers., VII, p. 729—741.

Über das Wesen des osmotischen Druckes bestehen hauptsächlich zwei Theorien, die statische von Pupin und Barmwater, die den osmotischen Druck aus Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff erklärt, und die kinetische. Erstere lässt Verf. auf sich beruhen, da sie mit all unseren sonstigen Ansichten über Gleichgewicht von Flüssigkeiten im Streit ist. Letztere wird ziemlich allgemein so aufgefasst, dass der osmotische Druck herrühren soll von den Stössen der Moleküle des gelösten Körpers, dass also die Gleichheit von osmotischem Druck und Gasdruck daher stamme, dass die Moleküle des gelösten Körpers sich gerade so bewegen, als ob sie im Gaszustand wären. Verf. weist die völlige Unhaltbarkeit dieser Auffassung nach. Um zu einer besseren Vorstellung zu gelangen, betrachtet er eine fiktive, in die homogene Flüssigkeit gelegte Scheidewand von endlicher Dicke, die keine Anziehung auf die Moleküle ausübt, das Lösungsmittel ungehindert durchlässt, die Moleküle des gelösten Stoffes aber vollkommen elastisch zurückstösst. Ob solche Körper existieren, bleibt dahingestellt. (Die Wirkung der wirklich vorkommenden Membranen ist wahrscheinlich eine völlig andere.)

Der Verf. weist aber nach,

1. dass der Druck, den eine solche Wand erleiden würde, immer gleich ist dem experimentell messbaren osmotischen Druck, d. h. dem Druckunterschied zwischen Lösung und Lösungsmittel, durch eine Membran im Gleichgewicht,
2. dass bei sehr verdünnten Lösungen der Druck, den diese fiktive Wand von den Flüssigkeitsmolekülen erfährt, dem van't Hoffschen Gesetze folgt.

Damit ist dieses Gesetz auf dieselbe Weise kinetisch begründet wie das Mariottesche und v. d. Waalssche Gesetz, d. h. es ist bewiesen aus dem Zustand der homogenen Lösung, während die höchstwahrscheinlich bestehenden äusserst verwickelten Verhältnisse in den faktisch auftretenden Grenzschichten so wenig in Betracht kommen, wie bei den beiden anderen genannten Gesetzen.

Aus dieser anschaulichen Vorstellung des osmotischen Druckes folgt:

1. dass man sehr wohl, auch bei isolierten Lösungen, von osmotischem Druck reden kann, was van Laar bestritten hatte,

2. dass die rein kinetische Ableitung des Wertes für konzentrierte Lösungen erst möglich sein würde, nachdem alle Schwierigkeiten, die einer Zustandsgleichung im Wege stehen, gelöst wären und noch viele mehr.

Da aber, wenn die Zustandsgleichung völlig bekannt wäre, der osmotische Druck sich thermodynamisch sofort aus dieser ableiten liesse, wird eine rein kinetische Ableitung des osmotischen Druckes für konzentrierte Lösungen niemals Anempfehlung verdienen.

Autoreferat.

137. Kohnstamm, Ph. — *„Osmotische druk of thermodynamische potentiaal."* (Osmotischer Druck oder thermodynamisches Potential.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIII, p. 800—811. Engl. Übers., VII, p. 741—751, 1905.

Die Methode des osmotischen Druckes wird vielfach bevorzugt vor der des thermodynamischen Potentials, weil man erstere für anschaulicher hält. Verf. hat in einer anderen Abhandlung (vgl. Ref. No. 1400) gezeigt, wie man sich den osmotischen Druck vorzustellen hat, jetzt will er zeigen, dass man sich von dem thermodynamischen Potential eine anschauliche Vorstellung bilden kann, die in nichts hinter der des osmotischen Druckes zurücksteht. Freilich muss man dazu das thermodynamische Potential nehmen, wie Gibbs es in die Wissenschaft eingeführt hat, nicht die Gibbssche ζ-Funktion, die auch häufig thermodynamisches Potential genannt wird, mit Unrecht, da sie im allgemeinen nicht die Eigenschaften eines Potentials hat. Es stellt sich nun heraus, dass das Gibbssche thermodynamische Potential einfach gemessen wird durch die Zahl der Moleküle, die innerhalb einer homogenen Phase eine Wand von 1 cm^2 Oberfläche und endlicher Dicke in der Zeiteinheit erreichen, welche keine Anziehung auf diese Moleküle ausübt.

Steht also, was die Möglichkeit anschaulicher Vorstellung betrifft, die Methode des thermodynamischen Potentials der des osmotischen Druckes keinesfalls nach, ist sie in vielen anderen Punkten letzterer weit überlegen, besonders für konzentrierte Lösungen, wie Verf. des näheren nachweist. Besonders unrichtig ist die vielfach verbreitete Meinung, dass das thermodynamische Potential zu verwickelteren Rechnungen führe, als der osmotische Druck. Für verdünnte Lösungen sind die auszuführenden Rechnungen völlig gleich, für konzentriertere gestaltet sich die Rechnung für das thermodynamische Potential bedeutend einfacher. Dann ist aber in fast allen Fällen nicht der osmotische Druck das Ziel der Rechnung, sondern Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, Konzentrationsunterschied zweier durch eine semipermeable Wand getrennter Lösungen etc. Alle diese Grössen hängen nun, falls es konzentrierte Lösungen betrifft, mit dem thermodynamischen Potential auf einfache, mit dem osmotischen Druck auf äusserst verwickelte Weise zusammen. Schliesslich versagt die Methode des osmotischen Druckes völlig, wo das Lösungsmittel sich nicht sowohl fest als gasförmig als absolut reiner Stoff entfernen lässt, also bei allen Lösungen flüchtiger Stoffe oder Lösungen, die Bodenkörper variabler Zusammensetzung (Mischkristalle, feste Lösungen) absetzen. Die physikalische Chemie, die durch die Lehre des osmotischen Druckes beschränkt ist auf das Gebiet hochverdünnter Lösungen nichtflüchtiger Stoffe, wird ihrer vollen Aufgabe erst gerecht werden, wenn sie den osmotischen Druck umtauscht gegen die Methode des thermodynamischen Potentials, gestützt auf eine rationelle Zustandsgleichung. Autoreferat.

138. Lebeau, P. — „*Sur quelques propriétés physiques du propane.*" Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 1137—1139, 1905.

Le propane étudié était préparé par la méthode décrite précédemment C. R., t. 140, p. 1042, 1905. Il bout à — 44,5°.

Température critique	97,5°
Pression critique	45 atm.

A la température de — 195° il n'est pas encore solidifié.

C. Marie.

139. Rotarski, Th. und **Žemčužnyj,** S. F. — „*Pyrometrische Untersuchung einiger ‚flüssiger' Kristalle.*" Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 185 bis 188, 1905.

Mit Hilfe eines selbstregistrierenden Pyrometers von Kurnakow, welches geringe Wärmeentwickelungen durch eine Änderung des normalen Verlaufes der vom Pyrometer gezeichneten Abkühlungskurve angibt, untersuchen die Verff. die Erstarrungskurven von Azoxyanisol und Azoxyphenetol. Die Erstarrungskurve erster Substanz zeigte, dass die Temperatur des Trübwerdens bezw. Klarwerdens (135°) nicht konstant und scharf ist; beim Trübwerden tritt ein leichtes Zittern ein, das bis zur Temperatur des endgültigen Erstarrens anhält. Die Temperatur des Trübwerdens (165°) beim Azoxyphenetol wurde vom Pyrometer durch ein kleines Häkchen markiert; das Zittern der Kurve war ebenfalls deutlich zu erkennen. Dem Erstarren entsprach in beiden Fällen dagegen ein langes, parallel der Abszissenachse verlaufendes Kurvenstück.

Die pyrometrische Untersuchung von Emulsionen ergab bei Ausscheidung der Emulsionen eine charakteristische Zickzackkurve, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den Trübungskurven oben genannter Substanzen hat. Die Verff. sehen daher in ihren Versuchen einen Beweis für die Emulsionstheorie der flüssigen Kristalle. Rudolf Schmidt.

140. Wallerant, F. — „*Sur la constitution des corps cristallisés.*" C. R., t. 141, p. 768—770, 1905.

L'azotate d'ammoniaque donne des cristaux malléables dans certaines conditions; c'est le cas par exemple d'une lame cristalline de ce corps; comprimée elle s'amincit mais sans perdre son homogénéité et sans que l'orientation optique varie. Cet exemple joint à ceux des cristaux mous de Lehmann et Schenk amène l'auteur à considérer le phenomène de la cristallisation de la manière suivante:

les particules exercent les unes sur les autres deux sortes d'actions,
les unes d'orientation,
les autres d'attraction.

L'orsque ces dernières sont énergiques, la position des particules est déterminées; elles se répartissent suivant un réseau et le corps cristallisé est solide. Si elles sont faibles, la position n'est plus déterminée; elles s'orientent parallèlement entre elles et le corps est liquide. Dans les cas intermédiaires si les conditions de cristallisation sont favorables, les particules peuvent se répartir suivant les mailles d'un réseau, et les cristaux, demeurant malléables, sont limités par de faces planes, mais si ces conditions sont moins favorables, les particules ne se répartissent qu'imparfaitement suivant les mailles et les cristaux ne présentent plus de faces planes (cas de l'azotate d'ammoniaque qui n'a des formes cristallines que tout à fait exceptionnellement).

La considération des cristaux mous ou liquides amène donc à élargir la notion d'état cristallisé. Les propriétés à variation continue (Ex. optiques) sont sous la dépendance de la particule, les autres (Ex. faces cristallines, plans de clivages) sont en rapport avec le réseau.

C. Marie.

141. Strömholm, D. — *„Om abnorma löslighetsstegringar hos organiska ämnen."* (Über abnorme Löslichkeitssteigerungen bei organischen Stoffen.) Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 2, No. 7, 1905.

Wasser erhöht die Löslichkeit vieler organischer Stoffe in Äther; so wurden bei Gegenwart von überschüssigem Wasser folgende Steigerungen beobachtet: Benzoesäure 80 %, p-Nitrobenzoesäure 161 %, Pikrinsäure 573 %; Hydrochinon 296 %, α-Nitronaphtalin 10 %, Acetanilid 517 %, p-Nitranilin 127 %, Terephtalsäuredimethylester 17 %, Benzil 19 %, p-Naphtochinon 43 %, p-Naphtylamin 33 %; bei Benzylsulfid, Azobenzol und Phenantren wurde keine Beeinflussung beobachtet.

Die Stoffe, welche beeinflusst werden, erhöhen umgekehrt die Löslichkeit von Wasser in Äther oft sehr bedeutend.

Es wird angenommen, dass die Ursache obiger Erscheinungen in dem Bestehen von Additionsprodukten von der betreffenden Substanz und Wasser zu suchen ist.

Upsala, Universitätslaboratorium. Autoreferat.

142. Philip, J. C. — *„Influence of Various Sodium Salts on the Solubility of Sparingly Soluble Acids."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 987 to 997, 1905.

The fact that magnesium hydroxide is more soluble in solutions of ammonium chloride than in pure water has been explained (Lovén, ZS. f. anorg. Chem., **11**, p. 404, 1996) as being due to the formation of ammonium hydroxide by the combination of the ammonium and hydroxyl ions. Ammonium hydroxide being only slightly dissociated the removal of hydroxyl ions, and consequent solution of more magnesium hydroxide, is considerable.

If this be the explanation, then, in a similar manner, the solubility of sparingly soluble acids should be increased by the presence, in the solution, of the sodium salts of weak acids. It is known that this is the case, but few quantitative measurements have been made (cf. Noyes and Chappin, ZS. f. physikal. Chem., 27, p. 142, 1898).

The present author has extended the number of these measurements, by determining the influence of sodium formate, acetate and butyrate on the solubility of cinnamic, benzoic, salicylic, and o-nitrobenzoic acids at 26,4°.

It is found that the increase of solubility of a given sparingly soluble acid in presence of a sodium salt NaA is dependent upon the strength of the acid HA, a result indicated by theory. If the concentration of the sparingly soluble acid in the saturated solution is plotted against the concentration of the added salt (NaA, NaA′, NaA″ &c.) it is found that the order of the curves so obtained is the order of strength of the acids (HA, HA′, HA″ &c.).

The increase of solubility of a given acid in a solution of NaA of known concentration, as compared with its solubility in pure water, may be calculated when the solubility product for the given acid, and the dissociation constant of the acid HA are known. Curves drawn from these calculated results are in close agreement with the experimental curves.

E. W. Lewis.

143. Hess, F. V. — *„Über das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der beim Mischen eintretenden Volumänderung."* Sitzungsber. der Wiener Akad., Math.-Natur. Klasse, Bd. 114, Abt. IIa, Juli 1905.

Pulfrich hatte gefunden, dass mit der Volumkontraktion bei Mischungen zweier Stoffe eine ebensolche „Kontraktion" des Brechungsvermögens Hand in Hand geht, dass zwischen diesen beiden Phänomenen eine einfache Proportionalität herrscht, die durch folgende Formel ausdrückbar ist:

$$\frac{N - N_v}{N} = \alpha \cdot \frac{D - D_v}{D}.$$

$$\frac{D - D_v}{D} = c$$

bedeutet die Änderung der Volumseinheit,

$$\frac{N - N_v}{N}$$

einen analogen Wert der Änderung des Brechungsvermögens.

Man kann Pulfrichs Formel auch schreiben:

$$n = \frac{n_v - \alpha c}{1 - \alpha c}.$$

Um nun das Brechungsvermögen einer Mischung aus dem seiner Bestandteile abzuleiten, bereitet man ein Gemisch von bestimmtem Prozentgehalt und ermittelt dann das betreffende α. Aus obiger Formel kann man dann für jeden andern Prozentgehalt die Brechungsexponenten vorausberechnen mit einer Sicherheit, die die bisher erzielten Resultate weit übertrifft.

Der Verf. untersuchte über Veranlassung von Pfaundler folgende fünf Gemische:

Terpentinöl-Benzol, Terpentinöl-Schwefelkohlenstoff, Wasser-Alkohol, Wasser-Schwefelsäure und Terpentinöl-Äther und fand obige Proportionalität zwischen Kontraktionen des Volumens und des Brechungsvermögens innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes und der Temperatur der Flüssigkeit.

Nur bei stärker dispersierenden Stoffen ändern sich die α stetig von dem roten bis zum violetten Ende des Spektrums.

Auch mit der Temperatur ändert sich α, und ist diese Änderung nur innerhalb enger Temperaturgrenzen etwa 10^0 zu vernachlässigen.

Die gesammten Untersuchungen des Verf. erweisen den Vorzug der oben mitgeteilten Pulfrichschen Formel gegenüber der älteren Biot-Aragoschen. R. Kremann.

Chemische Mechanik.

144. van der Waals, J. D. — *„De transformatie van een zijplooi in een hoofdplooi en omgekeerd."* (Die Umformung einer Nebenfalte zur Hauptfalte und umgekehrt.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIII, p. 625 bis 630. Engl. Übers., VII, p. 621—626, 1905.

Versuche von Kuenen und Robson haben ergeben, dass bei Gemischen von Äthan und manchen Alkoholen bei Temperaturen, nur wenig höher als die kritische Temperatur des Äthans, die Falte der ψ-Fläche normal ist mit einem Faltenpunkt. Bei einer höheren Temperatur jedoch bildet sich auf der Konnodalkurve ein neuer Faltenpunkt; gleichzeitig tritt ein Dreiphasen-

druck auf, also wenn man will, Entmischung der Flüssigkeit. Bei einer höheren Temperatur verschwindet diese Komplikation wieder und die Falte wird wieder normal. Verf. zeigt nun, dass man es in diesem Falle mit der Neubildung einer Falte zu tun hat. Der neue Faltenpunkt ist der eine Faltenpunkt dieser Nebenfalte, deren anderer Faltenpunkt weit im metastabilen Gebiete liegt. Diese Nebenfalte dehnt sich aus und erreicht einen Stand, in dem sie völlig gleichwertig wird mit dem Teil der Hauptfalte, auf dem der Faltenpunkt liegt; auch beide Faltenpunkte sind dann gleichwertig. Bei noch höherer Temperatur tauschen beide die Rollen: der Teil der Falte, auf dem der Faltenpunkt der Hauptfalte lag, schnürt sich jetzt als Nebenfalte ab, die Nebenfalte dagegen schmilzt mit dem Rest der Hauptfalte zusammen und ihr Faltenpunkt wird Faltenpunkt der Hauptfalte. Die Nebenfalte zieht sich jetzt bei Erhöhung der Temperatur immer mehr zusammen und verschwindet endlich. Die Umformung wird weiter in Einzelheiten beschrieben, was sich jedoch ohne Figuren nicht erläutern lässt.

Auch die Form der Durchschnitte der p, T, x-Fläche senkrecht zur T-Achse wird bestimmt. Diese weisen analoge Komplikationen auf wie die Falte selbst. Ph. Kohnstamm.

145. van der Waals, J. D. — „*De gedaante der doorsneden van het saturatievlak, loodrecht op de x-as, ingeval er tusschen twee temperaturen driephasendruk bestaat.*" (Die Form der Durchschnitte der p, T, x-Fläche senkrecht zur x-Achse, falls ein Dreiphasendruck besteht zwischen zwei Temperaturen.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIV, p. 176—185; Engl. Übers., VIII, p. 184—193, 1905.

In einer früheren Abhandlung, in der Verf. die Umformung einer Nebenfalte zur Hauptfalte behandelte (Ref. 144) war die Frage unentschieden geblieben, wo die Nebenfalte entsteht, d. h. ob sie auf der Binodalkurve der Hauptfalte entsteht (und zwar, da ein Faltenpunkt immer auf der Spinodalkurve liegt, auf der Grenze des labilen und stabilen Gebietes) oder auf der Spinodalkurve allein, d. h. auf der Grenze des labilen und metastabilen Gebietes. Der Unterschied lässt sich also auch so angeben: ob die Temperatur, bei der Kuenen und Robson das Auftreten des zweiten Faltenpunktes bemerkten, auch die niedrigste Temperatur ist, bei welcher er besteht, oder ob er, schon bei niedrigerer Temperatur bestehend, erst bei dieser Temperatur in das stabile Gebiet tritt. Nach Kortewegs Theorie der Falten ist letzteres der Fall, doch scheinen Verf. die angegebenen Gründe nicht durchschlagend. Um zu einer Entscheidung zu gelangen, hat Verf. die p, T-Durchschnitte der p, T, x-Fläche in diesem Falle entwickelt, welche für Kortewegs Ansicht sprechen. An der Hand vieler Zeichnungen erfolgt eine ausführliche Besprechung dieser verwickelten Diagramme, die ohne diese Zeichnungen nicht zu verdeutlichen ist. Ph. Kohnstamm.

146. van der Waals, J. D. — „*De T, x-evenwichten van vaste en fluïde phasen bij veranderlijke waarden van den druk.*" (Die T, x-Gleichgewichte fester und gasförmig-flüssiger Phasen bei verschiedenen Werten des Druckes.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIV, p. 185—187; Engl. Übers., VIII, p. 193—195, 1905.

In früheren Abhandlungen hat Verf. die Formen der p, T- und p, x-Durchschnitte der p, T, x-Fläche für diesen Fall gegeben. Er fügt jetzt die T, x-Durchschnitte hinzu. Auch über diese Arbeit lässt sich ohne Zeichnungen nicht eingehender referieren. Ph. Kohnstamm.

147. van't Hoff, J. H. und **Blasdale,** W. C. — *„Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XLIII. Der Calciumgehalt der konstanten Lösungen bei 25°.“* Sitz.-Ber. d. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, p. 712—714, 1905.

Die vorliegende Arbeit bildet den Abschluss für die Untersuchungen über die Calciumverbindungen bei 25°. D'Ans.

148. van't Hoff, J. H. und **D'Ans,** J. — *„Untersuchungen über die Bildung ozeanischer Salzablagerungen. XLIV. Existenzgrenze von Tachhydrit bei 83°.“* Sitz.-Ber. d. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, p 913 bis 916, 1905.

Die für 25° schon früher (Sitz.-Ber., p. 232—235, 1905) ausgeführten Bestimmungen wurden auch für 83° durchgeführt.

Bestimmt wurden die folgenden Grenzlösungen:

	$CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2
$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	239	0	0	0,5
Tachhydrit, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	141	45,5	0	0,5
$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, K_2Cl_2	249	0	11	0,5
$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, Tachhydrit	239	—	0	0,5
Carnallit, Tachhydrit, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$	141	45,5	—	0,5
$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, K_2Cl_2, Carnallit . .	216	27	10,5	0,5
$CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, Tachhydrit, Carnallit .	239	—	—	0,5

Die Löslichkeit für $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ ist aus den Angaben von Roozeboom (ZS. f. physik. Chem., Bd. 4, p. 31) entnommen, die Löslichkeit für Na_2Cl_2 wurde nur in der Grenzlösung $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, K_2Cl_2, Na_2Cl_2 bestimmt, sie dürfte für die anderen Lösungen nur wenig verschieden sein.

D'Ans.

149. Kurnakow, N. S. und **Stepanow,** N. J. — *„Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 177—192, 1905.

Die Verbindungen der Erdalkalimetalle mit anderen Metallen sind bisher nur wenig bekannt; als typische Vertreter können die Magnesiumverbindungen gelten, deren Natur durch Bestimmung der Schmelzdiagramme der Systeme Mg—Sn und Mg—Pb näher erforscht wurde. Zur Darstellung der Verbindungen wurden die Metalle — je nach der Schmelztemperatur — unter Paraffin oder wasserfreiem Carnallit ($KClMgCl_2$) zusammengeschmolzen; der Gehalt der Legierungen wurde analytisch festgestellt. Die Temperaturmessungen erfolgten z. T. mit Hg-Thermometer z. T. mit Thermoelement.

1. Magnesium—Zinn.

Durch Zusatz von Zinn sinkt der Schmelzpunkt des Magnesiums (650°) zuerst fast gradlinig bis zum eutektischen Punkt (Mg—Mg_2Sn) bei 88 Atomproz. Mg und 580°, steigt bei weiterem Sn-Zusatz bis zum Schmelzpunkt von Mg_2Sn (795°) bei 66,67 Atomproz. Mg, fällt sodann bis zum eutektischen Punkt (Mg_2Sn—Sn) bei 8,55 Atomproz. Mg und 205,5° und steigt hierauf gradlinig bis zum Schmelzpunkt von reinem Zinn (232°). Die atomare Schmelzpunktserniedrigung von Zinn durch Mg wurde zwischen 2,75°—3,05° gefunden, während sich theoretisch 3,0° berechnet. Dem-

nach existieren zwischen den Komponenten und der Verbindung keine Mischkristalle. Die Verbindung Mg_2Sn wird von der Luftfeuchtigkeit stark angegriffen; sie kristallisiert in Oktaedern und hat d $20^0/4^0 = 3{,}591$.

2. Magnesium—Blei.

Auch hier tritt nur eine Verbindung Mg_2Pb auf; der Verlauf der Schmelzkurve ist sehr ähnlich wie beim System Mg—Sn.

Schmelzpunkt von Mg: 650°; eutektischer Punkt Mg—Mg_2Pb (80 Atomproz. Mg) 475°; Schmelzpunkt von Mg_2Pb 550°; eutektischer Punkt Mg_2Pb—Pb (15,73 Atomproz. Mg) 253°; Schmelzpunkt von Pb 326°. Die atomare Schmelzpunktserniedrigung des Bleies beträgt 4,4°, während die Theorie 6,5° fordert; feste Lösungen sind jedoch nicht vorhanden.

Von Interesse ist, dass der Schmelzpunkt von Mg_2X um so höher liegt je saurer X ist. Mg_2Pb wird durch Wasser viel leichter zersetzt als Mg_2Sn.

Die durch zwei Tafeln illustrierte Untersuchung des Kleingefüges verschiedener Legierungen bestätigte den Befund der Schmelzdiagramme vollkommen. Koppel.

150. Meerum Terwogt, P. C. E. — *„Untersuchungen über das System: Brom und Jod."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 203—243, 1905.

Von den Verbindungen der Halogene untereinander sind bisher nur die Jodchloride durch Stortenbekers Untersuchung genauer bekannt geworden. Die Aufklärung der Verhältnisse zwischen Brom und Jod ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Das Gleichgewicht: flüssig—fest.

Es wurden die Abkühlungskurven der Gemische von 100 % Br bis 100 % Jod aufgenommen. Ausser den Komponenten zeigt nur das Gemisch von 50 Atomproz. Jod eine feste Erstarrungstemperatur. Alle übrigen Gemische haben ein Erstaruungsintervall:

Atomproz. Jod	Der Erstarrung Anfang °C	Ende °C
5	— 6,1	— 6,7
10	— 2,8	(— 6,2)
15	(2,5)	(— 5)
25	13,8	?
40	31	25—27
50	41	40
60	52	46,9
70	69	?
80	83,7	?
90	99	94
100	110,6	110,6

Die „Anfangserstarrungspunkte" verbinden in schwach gekrümmter Kurve den Smp. des Br (+ 7,3°) mit dem des J (110,6°). Von dieser Linie entfernt sich die Enderstarrungskurve bei steigendem Jodgehalt zuerst, berührt sie dann bei 50 % J, entfernt sich wieder und trifft sie natürlich schliesslich bei 100 %. Dies deutet auf Bildung von Mischkristallen zwischen JBr und den Komponenten. Zur genaueren Fixierung beider

Kurven wurde noch die Zusammensetzung der bei bestimmter Temperatur koexistierenden Phasen festgestellt.

Das Gleichgewicht: Flüssigkeit—Dampf.

1. Aus Siedepunktsbestimmungen der Gemische nebst Analyse des produzierten Dampfes ergab sich die vollständige Siedekurve, deren Punkte in der folgenden Tabelle vereinigt sind:

Atomproz. Jod in d. Flüssigkeit	Anfangssiedepunkt °C	Druck (Barometer)	Atomproz. Jod im korrespondierenden Dampf
0	58,7	771,2	0
5	61,2	—	—
20	72,7	759,3	2,08
47,17	104,3	756,3	8,25
52	126	750	27,06
55	134,8	772,6	—
60	145,4	768,8	42,90
70	151	770,1	48,47
80	159,4	757,8	50,32
90	173—174	760,5	65,21
100	187—188	771,7	100

Flüssigkeitskurve und Dampfkurve nähern sich bei ca. 50 % J, was auf eine Verbindung JBr hinweist, die allerdings beträchtlich dissoziiert sein muss.

2. Zur Bestimmung des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur und der Zusammensetzung der Dämpfe wurde eine statische Methode und ein komplizierter Apparat verwendet, über die das Nähere im Original nachzusehen ist. Folgendes sind die erhaltenen Zahlen:

Atomproz. Jod in der Lösung	Dampfdruck in cm Hg	Atomproz. Jod im Dampf
Dampfdrucke bei 50,2°		
25	331	0
40	191,7	0
50	86,1	8,23
58	45,7	37,93
100	3,5	100
Dampfdrucke bei 92,8°		
50	372,0	0
60	206,7	18,8
70	160,5	27,71
80	113,0	35,71
100	30,7	100

Aus diesen Zahlen lässt sich nach einer Theorie van Laars die Dissoziationskonstante von JBr in der Flüssigkeit zu etwa $^1/_{74}$, im Dampf zu etwa $^1/_{10}$ berechnen, welche jedoch nur orientierenden Wert haben.

Die Dichtebestimmungen flüssiger und fester Gemische von Jod und Brom bei 50°, 42°, 10° und 0° ergaben Kurven, die auf eine Bildung von JBr hindeuten können.

Nach all diesen Bestimmungen scheint eine — allerdings selbst im flüssigen Zustande — stark dissoziierte Verbindung JBr zu existieren, die vielleicht merkwürdigerweise mit ihren Komponenten zwei Reihen von isomorphen Mischkristallen liefert. Koppel.

151. Moissan, H. — *„Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'anhydride carbonique et l'acétylène.* Ann. de Chim. et de Phys. (8), t. 6, p. 323—333, 1905.

L'hydrure de potassium ne se combine pas avec l'acide carbonique en l'absence de vapeur d'eau, mais il suffit de la quantité d'eau correspondant à la tension de la glace a — 85° pour produire la réaction.

L'influence de l'eau se manifeste d'une manière semblable pour la réaction de l'acide carbonique sur les autres hydrures alcalins; elle intervient également dans la réaction du gaz acetylène sur l'hydrure de potassium qui en l'absence d'eau ne se produit qu'à + 42°; une trace d'eau permet la combinaison à la température ordinaire.

C. Marie.

Thermochemie.

152. Knoblauch, Osc., **Linde,** R. und **Klebe,** H. — *„Die thermischen Eigenschaften des gesättigten und des überhitzten Wasserdampfes zwischen 100° und 180° C.“* Mitteil. über Forschungsarb. herausgeg. vom Ver. dtsch. Ing., H. 21, p. 33—92, 1905; im Auszuge mitgeteilt i. d. ZS. d. Ver. dtsch. Ing., Bd. 49, p. 1697 und 1743, 1905.

Die Abhandlung enthält im ersten Teile den Bericht über die von den drei Verfassern gemeinsam ausgeführte Bestimmung der Dichte des Wasserdampfes und im zweiten Teile daran anknüpfende theoretische Betrachtungen von R. Linde.

Der experimentelle Teil war veranlasst durch die Abweichungen, welche die von Battelli gefundenen Werte des spezifischen Volumens des gesättigten Wasserdampfes gegen die von Zeuner aus den Regnaultschen Bestimmungen des Sättigungsdruckes berechneten Werte aufweisen. Der untersuchte Dampf befand sich in einem Glasballon, dessen Volumen möglichst gross gewählt wurde, um eine vielleicht vorhandene Einwirkung der inneren Oberfläche auf den Dampf nach Möglichkeit zu verkleinern. Der mit Wasserdampf gefüllte Ballon, von einem Rauminhalt zwischen 1,7 und 3 l wurde von aussen durch Wasserdampf geheizt. Letzterer wurde einem kleinen Dampfkessel mit Gasheizung von rund 100 l Wasserinhalt und einer höchsten Betriebsspannung von 12 Atm. entnommen.

Das Innere des Ballons war an ein Quecksilbermanometer von 8 m Länge angeschlossen, so dass Drucke bis zu 11 Atm. absolut gemessen werden konnten. Mit dem Manometer konnte ausserdem der den Ballon umgebende Heizraum verbunden werden. Letzterer war stets mit dem gesättigten Dampfe des Dampfkessels gefüllt, während im Innern des Ballons je nach der Heiztemperatur für die darin eingeschlossene abgewogene Wassermenge Sättigung oder Überhitzung herrschte. Es war somit möglich, für eine bestimmte Temperatur sowohl den Sättigungsdruck ausserhalb als auch für den jeweiligen Wert des spezifischen Volumens des innerhalb

des Ballons befindlichen Wasserdampfes den Druck im Zustande der Überhitzung zu bestimmen.

Die Einbringung des Wassers in den Ballon geschah in der Weise, dass eine bestimmte Menge, deren Gewicht bei den verschiedenen Versuchen zwischen 1,5 und 12 g lag, hineingegossen wurde, während sich der Ballon in einem Sack mit fester Kohlensäure befand. Hierdurch fror das Wasser im Balloninnern fest und wurde stark abgekühlt. Der Ballon wurde dann nach dem Einsetzen in den Apparat mit Hilfe einer Geryk-Öl-pumpe luftleer gemacht, ohne dass dabei etwa von dem eingeführten Wasser etwas herausgepumpt wurde.

Durch Regulierung der Gaszufuhr zur Kesselheizung konnte der Kesseldruck und dadurch die Heiztemperatur des Ballons auf jeden gewünschten Wert eingestellt werden.

Durch eine besondere Vorrichtung wurde bewirkt, dass der durch das Quecksilber des Manometers abgeschlossene, von Dampf erfüllte Raum des Ballons stets gleich gross war. Alsdann ergaben die bei verschiedenen Temperaturen angestellten Druckbeobachtungen des überhitzten Dampfes die Änderung des Druckes mit der Temperatur bei constant gehaltenem Volumen, und die graphische Darstellung mittelst eines p,t-Diagrammes liefert die sog. Isochoren. Diese sind, wie der Versuch zeigte, nahezu völlig geradlinig verlaufende Linien, deren Extrapolation bis zur Druck-Temperatur-Kurve des Sättigungszustandes dann für das jeweilige spezifische Volumen des im Ballon eingeschlossenen Wasserdampfes die zugehörigen Werte von Sättigungsdruck und Sättigungstemperatur ergibt. Der überhitzte Wasserdampf zeigt also bei konstantem Volumen — in Übereinstimmung mit den Gasen — nahezu vollkommene Proportionalität zwischen Druck und Temperatur. Der Spannungskoeffizient ist jedoch nicht wie bei den Gasen konstant, sondern nimmt bei abnehmendem spezifischen Volumen zu, so dass er bei 10 Atmosphären ungefähr den Wert $\frac{1}{173}$ erreicht. Dabei bringt die Nähe der Kondensationsgrenze keine besonders starke Abweichung vom Verhalten eines vollkommenen Gases mit sich, vielmehr nimmt dieselbe bei konstantem Volumen vom Sättigungszustande ab mit wachsender Überhitzung ganz allmählich ab.

Im zweiten Teile sind die Resultate einer Diskussion unterworfen und mit den von anderen Experimentatoren gefundenen verglichen. Um ein Urteil über die Genauigkeit zu geben, sind die Isothermen des Wasserdampfes nach den Versuchsergebnissen in der bekannten Amagatschen Darstellungsweise (Druck $\times$ Volumen als Ordinate, Druck als Abszisse) aufgezeichnet. Das Diagramm lehrt, dass die beobachteten Werte meist auf 0,1 bis 0,2 $^0/_0$ mit den Interpolationskurven übereinstimmen. Einen Anhaltspunkt für die absolute Genauigkeit liefert die Tatsache, dass die Werte des Produktes pv bei unendlich kleinem Druck sehr genau mit denjenigen übereinstimmen, welche sich aus der hier gültigen Beziehung $pv = BT$ errechnen. Der Vergleich der Resultate mit denjenigen Battellis zeigt, dass die neuen Werte für das spezifische Volumen des trocken gesättigten Dampfes bei höheren Drucken um 2—3 $^0/_0$ kleiner sind als die Battellischen. Dagegen sind sie um 1—2 $^0/_0$ grösser als die von Zeuner aus den Regnaultschen Werten der Verdampfungswärme des Wassers berechneten. Jedoch vermindert sich die letztere Differenz der Messungsergebnisse auf 0,4 $^0/_0$ unter Berücksichtigung einiger Korrekturen, welche nach neueren Messungen gegenüber der Zeunerschen Berechnung vorzunehmen sind.

Anschliessend an die Versuchsergebnisse ist eine Zustandsgleichung des Wasserdampfes aufgestellt, welche dieselben innerhalb der Versuchsgenauigkeit richtig wiedergibt. Sie lautet:

$$pv = BT - p(1 + ap)\left[C\left(\frac{373}{T}\right)^3 - D\right]$$

und liefert mit $B = 47,10$; $a = 0,000002$; $C = 0,031$; $D = 0,0052$ den Druck p in kg/m^2 und das spezifische Volumen v in m^3/kg.

Sie stellt einen Spezialfall der von Reinganum angegebenen und gastheoretisch begründeten Gleichung dar. Zur praktischen Verwendung für den Ingenieur wird als Zustandsgleichung die von Tumlirz (mit anderen Konstanten) angegebene empfohlen:.

$$pv = 47,10\,T - 0,016\,p,$$

welche nur für höhere Überhitzung bei Drucken über etwa 5 Atm. nicht unerheblich zu kleine Werte liefert.

Mit Hilfe der genauen Gleichung und der Sätze der Thermodynamik wird dann die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme eingehend besprochen. Es ergibt sich für c_p starkes Wachstum mit dem Druck und Abnahme mit steigender Temperatur, ein Verhalten, welches inzwischen von H. Lorenz (Mitt. über Forschungsarb., H. 21, p. 93, 1905) wenn auch in quantitativ erheblich stärkerem Masse experimentell gefunden wurde. Zum Schluss werden noch die Drosselversuche von Grindley und Griessmann ausführlich besprochen, und es wird nachgewiesen, dass der von beiden gezogene Schluss, c_p sei vom Druck unabhängig und wachse mit der Temperatur nur durch die Ungenauigkeit der von ihnen verwendeten Formel der Gesamtwärme des trocken gesättigten Dampfes sich erklärt, dass dagegen die Messungsresultate der Drosselversuche durchaus in Einklang mit den neuen Dichtemessungen gebracht werden können.

Autoreferat (Knoblauch und Linde).

153. Alt, H. — *„Über die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Stickstoffs und deren Änderung mit der Temperatur.“* Abh. d. K. bayr. Akad. d. Wiss., II. Kl., XXII. Bd., III. Abt., p. 529 bis 560, 1905.*)

5 bis 8 g flüssiger Sauerstoff oder Stickstoff wurden unter regulierbarem Druck in einem Dewarfläschchen von 31 ccm Inhalt durch einen Strom, dessen Stärke und Spannung gegen ein Normalelement einkompensiert wurde, verdampft. Die Gase waren nach üblichen, jedoch zur Darstellung grosser Mengen nicht unwesentlich modifizierten Verfahren gewonnen; bezüglich technischer Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Eine aperiodisch gedämpfte Wage unter einem Kupferrezipienten, in dem automatisch der Druck konstant erhalten wurde, trug das Verdampfungsgefäss, das von einem gläsernen Kühlrohr eng umgeben war. Flüssige Luft oder Sauerstoff, die mit dem Innern des Rezipienten keine Verbindung hatten, kühlten das Rohr auf -180^0 bis -200^0, und verringerten den Wärmezufluss zum Verdampfungsgefäss auf $2\,^0/_0$ bis $0,6\,^0/_0$ der zugeführten elektrischen Energie. Anwendung einer Exponentialfunktion auf die Berechnung des von aussen kommenden Wärmestroms während und nach der Heizung ergab den Gesamtwert der äusseren Wärmezufuhr während des Versuchs Siedeverzüge waren tunlichst vermieden. Aus bekannten und privatim (von K. T. Fischer) mitgeteilten

*) Vgl. dies Centralbl., Bd. II, No. 1212, 1905.

Dampfspannungskurven wurde die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur für beide Gase als lineare Funktion festgestellt. 50 Sauerstoffversuche von 713 mm bis 35 mm und 50 Stickstoffversuche von 713 mm bis 94,3 mm ergaben

$$\text{Sauerstoff: } r = 12{,}88 - 0{,}2080\ t\ (C)$$
$$\text{Stickstoff: } r = -5{,}85 - 0{,}2736\ t\ (C).$$

Hieraus folgt für 760 mm Druck:

$$\text{Sauerstoff } r_{760\ mm\ /-182{,}93^0} = 50{,}92\ \frac{cal}{g}$$
$$\text{Stickstoff } r_{760\ mm\ /-195\ 55^0} = 47{,}65\ \frac{cal}{g}.$$

München, 26. November 1905. Autoreferat.

154. Berthelot et **Gaudechon.** — *„Recherches thermochimiques sur la strychnine et la brucine."* Ann. de Chim. et de Phys. (8), t. 5, p. 145 à 165, 1905.

Mémoires parus précédemment aux Compte-Rendus de l'Académie des Sciences (t. 140, p. 753—761, 1905) et analysés (Physik.-chem. Centralbl., t. II, p. 478, 1905). C. Marie.

Elektrochemie.

155. Philip, J. C. and **Haynes,** D. — *„The Dielectric Constants of Phenols and their Ethers Dissolved in Benzene and m-Xylene."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 998—1003, 1905.

A shown by one of the authors (Philip, ZS. f. physikal. Chem., 24, p. 18, 1897) the dielectric constant k, of a mixture of two liquids with dielectric constants k_1 and k_2, may be calculated from the formula:

$$\frac{\sqrt{k}-1}{d} \cdot 100 = \frac{\sqrt{k_1}-1}{d_1}(100-p_2) + \frac{\sqrt{k_2}-1}{d_2} \cdot p_2$$

where d, d_1, d_2, are the densities of the mixture, the first component, and the second component respectively, and p_2 is the percentage by weight of the second component. The results of the investigation showed, however, that the dielectric constant of an alcohol, calculated from the dielectric constant of its benzene solution, decreases as the concentration of the alcohol decreases, and is always less than the directly determined dielectric constant of the pure alcohol. This led to the adoption of the view that the abnormally high dielectric constants of the alcohols are connected with the well-known tendency of these liquids to associate, and that the variation of the dielectric property of an alcohol in benzene solution is connected with the variation of its molecular weight.

It has now been observed that phenols behave in a similar manner to the alcohols in this respect, and that the dielectric power of their molecules in benzene solution is markedly less than in the pure state, and, generally speaking, increases noticeably with the concentration. The phenols examined were phenol itself and the three cresols. In the case of o-cresol the dielectric power of its benzene solution appears to be nearly independent of the concentration.

The phenol ethers, in which the associative tendency has been destroyed by the obliteration of the hydroxyl group, exhibit an almost normal dielectric behaviour in benzene solution. The introduction of the methyl group into either of the three possible positions in the anisole

nucleus, but particularly into the ortho-position, is found to lower the dielectric constant, as for example at 20°:

Anisole	4,39
o-Tolylmethylether	3,57
m- „	4,08
p- „	4,03

The comparatively large depressing effect of the presence of the ortho methyl group, is also brought out by the following approximate experimental values, at 40°, for the phenols themselves:

Phenol	15
o-cresol	8
m- „	13
p- „	13

E. W. Lewis.

156. Chanoz, M. — *„Sur le phénomène électrique créé dans les chaînes liquides symétriques pour les concentrations, par la formation d'une surface fraîche de contact.“* C. R., t. 141, p. 759—761, 1905.

Les résultats se rapportent au système symétrique

MR ¦ M'R' ¦ MR
(1) (2)

ayant en (2) un contact ordinaire par superposition des liquides sans précautions spéciales, et en (1) un contact par surface fraîche formé par l'écoulement de MR plus dense dans M'R' moins dense; ils peuvent se résumer ainsi.

Dans les chaines liquides symétriques pour les concentrations, un phénomène électrique lié à la présence d'une surface fraîche de contact apparait:

1. Quand on oppose à H_2O des électrolytes impurs on des sels subissant l'hydrolyse;
2. Quand on oppose des concentration différentes d'un mélange ou d'un sel hydrolysé;
3. Quand on oppose entre eux: des acides différents, les acides et les bases, les sels aux bases ou aux acides, les sels au sels donnant des précipités membraneux. C. Marie.

157. Karaoglanoff, Z. — *„Über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. **11**, p. 489—496, 1905.

Zur Messung von Elektrizitätsmengen auf elektrolytischem Wege existieren verschiedene Apparate — Voltameter oder „Coulometer“ —, welche sich in folgende Gruppen einteilen lassen: Gewichtscoulometer, Volumcoulometer, Titrationscoulometer.

Bei den bisher allerdings nur wenig geprüften Titrationscoulometern (Silber-, Jod- und Eisencoulometer) ergaben sich inkonstante Fehler. Diese Fehler sind um so grösser, je länger die Versuchsdauer und je geringer die Stromstärke ist. Verf. hat sich mit einer eingehenden Untersuchung des Eisentitrationscoulometers beschäftigt. Das Prinzip dieses Coulometers besteht darin, dass eine Ferrisalzalzlösung kathodisch zu Ferrosalz reduziert wird. Die der durchgegangenen Elektrizitätsmenge äquivalente Ferrisalzmenge wird durch Titration mit $KMnO_4$ ermittelt. Hauptgegenstand der Untersuchungen war das Studium der Abhängigkeit der kathodischen Wasserstoffentwickelung (nach 2 Minuten) von der Stromstärke, Temperatur,

von der Konzentration des Eisenalauns usw. Auf Grund dieser Versuche wurde ein „Eisentitrationscoulometer“ konstruiert, welches die durchgegangene Elektrizitätsmenge aus einem Versuch mit einem mittleren Fehler von + 0,23 Coul. zu messen gestattet.

(Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.) F. Warschauer.

158. Carré, P. — *„Sur la conductibilité moléculaire des éthers phosphoriques.“* C. R., t. 141, p. 764—766, 1905.

Détermination de la conductibilité à 25° et en inverses d'ohms des acides suivants:

Ethyl phosphorique $O = P \begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \\ OH \end{cases}$

Isobutyl „ $O = P \begin{cases} OC_4H_9 \\ OH \\ OH \end{cases}$

Glyco „ $O = P \begin{cases} O - CH_2 - CH_2OH \\ OH \\ OH \end{cases}$

Glycéro „ $O = P \begin{cases} OCH_2 - CHOH - CH_2OH \\ OH \\ OH \end{cases}$

Erythran „ $O = P \begin{cases} O - CH - CH_2 \\ OH \quad | \qquad\quad \rangle O \\ OH \quad CHOH - CH_2 \end{cases}$

Mannid „ $O = P \begin{cases} OC_6H_9O_3 \\ OH \\ OH. \end{cases}$

C. Marie.

159. Müller, Erich und **Spitzer**, Fritz. — *„Elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Nitrit.“* Chem. Ber., 38, p. 778—782, 1905.

Verff. haben ätzalkalische Lösungen von Ammoniak unter Zusatz von Kupfersulfat der Elektrolyse an Eisenanoden unterzogen und die Versuche, die mit Diaphragma durchgeführt wurden, stets nur kurze Zeit fortgesetzt, um eine Alkaliverarmung hintanzuhalten; der Elektrolyt enthielt von vornherein wechselnde Mengen von $NaNO_2$ (bis zu 43 %). Es konnte so festgestellt werden, dass die Reaktion $NH_3 \rightarrow NO_2'$ in alkalischer Lösung fast unabhängig von der Nitritkonzentration den grössten Teil des Stromes in Anspruch nimmt und dass W. Traube und Biltz (Chem. Ber., 37, 3130, 1904) nur deshalb nicht zu höheren Nitritkonzentrationen als 9 % gelangen konnten, weil bei ihren langandauernden Versuchen der Elektrolyt an Alkali verarmte.

In nichtalkalischen Lösungen wird auch an Eisenanoden Nitrit weit rascher oxydiert, als aus Ammoniak gebildet. Gleichzeitig tritt sehr starke Stickstoffentwickelung auf.

Bei Gegenwart von Kupfersalz entsteht in alkalischen Ammoniaklösungen an der Anode eine Schichte eines Kupferoxyds, mit deren Ausbildung die Nitritbildung erhöht, die nie fehlende Stickstoffentwickelung herabgesetzt wird, besonders deutlich an Platinanoden.

Autoreferat (Spitzer).

160. Müller, E. und **Spitzer**, F. — *„Zur Kenntnis der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks.“* Chem. Ber., 38, p. 1188—1190, 1905.

Die von Traube (Chem. Ber., 38, 828, 1905) erhobenen Vorwürfe werden als ungerechtfertigt zurückgewiesen.

Dresden, Techn. Hochschule. Autoreferat (Spitzer).

161. Müller, E. und **Spitzer,** F. — *„Weitere Versuche über die elektrolytische Reduktion der Nitrate zu Nitriten."* Chem. Ber. 38, p. 1190 bis 1194, 1905.

Müller und Weber hatten gefunden, dass schwammiges Kupfer sich sehr gut als Kathode eignet, dass es aber durch Ausglättung im Laufe der Elektrolyse weniger geeignet wird. Es wurde daher der Kupferschwamm während der Elektrolyse selbst erzeugt, indem der alkalischen Nitratlösung etwas Kupferammoniak zugesetzt wurde. Bleigehalt der Lösung bewirkt stärkere Ammoniakbildung. Da Bültemann (Diss. Dresden, 1904, p. 63) gefunden hatte, dass Nitrit in alkalischer Lösung an Eisenanoden fast gar nicht oxydiert wird und die Angabe von Traube und Biltz, diese Oxydation werde durch Gegenwart von Kupferammoniak katalytisch wesentlich beschleunigt, als irrig erwiesen wurde, konnte bei Verwendung von Eisenanoden ohne Diaphragma gearbeitet werden.

Dresden, Techn. Hochschule. Autoreferat (Spitzer).

162. Müller, E. und **Spitzer,** F. — *„Zur elektrolytischen Darstellung von Nitrit aus Nitrat (besonders an Silberkathoden)."* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 509–515, 1905.

Die Möglichkeit, Nitrat zu Nitrit zu reduzieren, hängt von der gegenseitigen Lage der Kathodenpotentialkurven bei gleicher Stromdichte für Nitrat und Nitrit am betreffenden Kathodenmateriale ab. Je kathodischer die Nitritkurve im Vergleiche zur Nitratkurve ist, desto weiter kann die Reduktion des Nitrats zu Nitrit getrieben werden, ohne dass erhebliche Stromanteile zur Ammoniakbildung verbraucht werden. Am glatten Kupfer und Silber ist das zur Nitratreduktion erforderliche Potential um etwa 0,1 Volt kathodischer als das für die Nitritreduktion; an den schwammigen Metallen liegt aber das Nitratreduktionspotential weit tiefer, als die Nitritkurve (in der Lösung von der gleichen Alkalität). Beim schwammigen Kupfer beträgt diese Differenz nur etwa 0,2 Volt (und wird durch Gegenwart geringer Mengen von Blei auf Null herabgesetzt); beim schwammigen Silber dagegen etwa das doppelte. Demgemäss ist Silberschwamm zur Nitritdarstellung weit geeigneter als Kupferschwamm und gibt bei Elektrolyse 36 $^0/_0$ger Nitritlösungen mit 6 $^0/_0$ Nitrat (1,5 normal alkalisch) und Eisenanoden ohne Diaphragma noch deutliche Nitritzunahme, während an Kupferschwammkathoden bereits Nitritabnahme erfolgt. Gold ist weder glatt noch schwammig zur Nitritdarstellung brauchbar.

Braunschweig, Elektrochem. Labor. der technischen Hochschule.
Autoreferat (Spitzer).

Photochemie einschl. Photographie.

163. Wildermann, M. — *„Vorläufige Mitteilung über die durch Lichtwirkung erzeugten galvanischen Elemente."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 209—223, 1905.

Es wird der Beweis erbracht, dass die fundamentale Annahme, dass das chemische Potential einer Substanz im Lichte und im Dunkeln verschieden ist (nämlich im Lichte grösser wird), richtig ist. Diese ist nun dazu benutzt worden, als notwendige Folgerungen der Thermodynamik die vom Verf. experimentell gefundenen Gesetze der Massenwirkung für die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion und des chemischen Gleichgewichts in homogenen Systemen, nach Beendigung der Induktionsperiode, abzuleiten. Es ist ferner gelungen, unter der Wirkung des Lichtes nach

Beendigung der Induktionsperiode und bei konstanter Temperatur konstante reversible Elemente zu erhalten. Das chemische Gleichgewicht unterliegt in heterogenen Systemen unter dem Einfluss des Lichtes nach Ablauf der Induktionsperiode denselben Gesetzen wie im Dunkeln.

Die unter der Wirkung des Lichtes geleistete maximale Arbeit ist der Intensität des Lichtes direkt proportional. Also muss das auch für die in homogenen Systemen geleistete Arbeit gelten. Daher ist:

$$RT\ln \frac{c_{,}^{n_1} c_{,,}^{n_2} \cdots}{c_{,,,}^{n_3} c_{VI}^{n_4} \cdots} = RT\ln \frac{K_{,}}{K_{,,}} = RT\ln K = c \cdot J,$$

wo $K_{,}$, $K_{,,}$ die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen, K die Gleichgewichtskonstante ist. Es folgt daraus, dass

a) wenn beide Reaktionen nur unter der Wirkung des Lichtes stattfinden, während die entgegengesetzte Reaktion auch im Dunkeln stattfindet (wobei die Geschwindigkeitskonstante im Lichte nicht wesentlich geändert wird),

$$RT\ln K_{,} = c'' \cdot J \text{ oder } c'' \cdot J + (K) \text{ und}$$
$$RT\ln K_{,,} = c''' J \text{ oder } c''' J + (K);$$

b) wenn nur eine Reaktion unter der Wirkung des Lichtes stattfindet, während die entgegengesetzte Reaktion auch im Dunkeln stattfindet (wobei die Geschwindigkeitskonstante im Lichte nicht wesentlich geändert wird),

$$RT\ln K_{,} = c'' \cdot J + RT\ln K_{,,} \text{ ist.}$$

Bei konstanter Temperatur ist

$$\ln K_{,} = c^{IV} J + (K).$$

Dieses muss das wahre Gesetz für den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion, Lichtintensität und Temperatur sein.

(London, Davy-Faraday Laboratory of the Royal Institution.)

F. Warschauer.

164. Fabry, Ch. — „*Sur les spectres des fluorures alcalinos-terreux dans l'arc électrique.*" C. R., t. 140, p. 578—580, 1905.

Les spectres des fluorures de Calcium et de Strontium présentent la particularité suivante: chaque raie est en réalité la tête d'une bande de raies qu'on réussit a peine a séparer. Si dans une série on numérote les têtes à partie d'une origine et dans un sens quelconque, la fréquence N de la tête numérotée m s'exprime par une fonction

$$N = A - (Bm + C)^2.$$

Les valeurs de B et C dépendent de l'origine et du sens du numérotage.

Les nombres donné amènent aux considérations suivantes:

1. Si l'on considére les séries analogues des deux fluorures, la constante A est toujours plus grande dans le cas du Calcium que pour le Strontium; en d'autres terme, les séries se déplacent vers les grandes longueurs d'onde quand le poids atomique augmente. (On sait qu'il en est de même pour les spectres des métaux).
2. La constante C à la même valeur pour les séries analogues des deux sels.
3. La constante B diminue lorsque l'on passe d'une série du calcium à la série analogue du strontium.

Pour le baryum le fluorure donne également un spectre de bandes dont seules les têtes sont mesurables. Leur équation est de la forme

$$N = A + (Bm + C)^2 \cdot (B < 0).$$

C. Marie.

165. **Dhéré,** Ch. — *„Spectres d'absorption ultra-violets des purines."* C. R., t. 141, p. 719—721, 1905.

On a employé le procédé photographique en prenant comme source de lumière l'étincelle d'induction entre des électrode de fer et d'alliage d'Eder.

Les mesures montrent qu'au point de vue spectral comme au point de vue chimique les corps étudiés forment série. On a en effet si on relève les raies extrêmes des spectres au moment de la disparition des bandes de transparence, les valeurs suivantes:

(N nombre de Vibrations. λ longueur d'ende).

	λ	N
Monoxypurine (sarcine)	274,8	363,9
Dioxypurine (xanthine)	287,2	348,1
Trioxypurine (acide urique)	306,0	396,8

C. Marie.

166. **Eberhard,** G. — *„Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombesche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 374—384, 1905.

Der Verf. hat eine Reihe von Präparaten (Sa, Eu, Gd), die ihm Dr. Urbain übergeben hatte, spektrographisch untersucht. Die Resultate waren folgende:

1. Die Methode von Urbain-Lacombe, welche darauf beruht, dass Wismutnitrat resp. dessen Doppelsalze sich bei gemeinsamer Fraktionierung mit den Nitraten resp. Doppelnitraten der seltenen Erden zwischen Sa und Eu einschieben, gestattet eine quantitative Scheidung des Sa vom Eu und ist somit sehr geeignet zur Herstellung von Eu-freiem Sa, Sa-freien Gd und besonders von reinem Eu.
2. Die Methode von Urbain-Lacombe führt keine Spaltung des Sa in Komponenten herbei, falls eine solche möglich sein sollte.
3. Das Atomgewicht des Sa, welches Urbain zu 150,34 (O = 16) angibt, ist als richtig anzusehen, da das von ihm zu dieser Bestimmung benutzte Material spektroskopisch rein war.
4. Das Atomgewicht allein kann nicht als Kriterium für die Reinheit eines Sa-Präparates angesehen werden, da das Sa von Bettendorff mit einem Atomgewicht von 150,1 stark mit Gd und schwächer mit Nd, Eu, Y verunreinigt war.
5. Das Gd kann, selbst wenn es ein weisses Oxyd besitzt, noch mit allerdings sehr geringen, aber spektroskopisch nachweisbaren Mengen einer farbigen Erde, dem Terbium, verunreinigt sein.

Autoreferat.

Chemie.

167. **Haber,** F. und **van Oordt,** G. — *„Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen"* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 42—44, 1905.

Polemik gegen Perman (Proc. Roy. Soc., Serie A, Bd. 76, S. 167), der die früheren Versuche der Verff. (ZS. anorg. Chem., Bd. 43, 111, 1905) kritisiert hat.

Koppel.

168. Guillet, L. — *„Constitution des alliages cuivre-aluminium."* C. R., t. 141, p. 464—466, 1905.

Dans ces alliages on peut déceler les constituants suivants:

1. α, solution renfermant de 0 à 8 pour 100 d'Al; ce constituant a été confondu jusqu'ici avec Cu_3Al.
2. β, qui serait ou Cu_3Al ou un solide.
3. γ, une solution solide qui n'apparait que par la trempe.
4. δ, solution solide dont la teneur en aluminium varie entre 14 et 30 pour cent.
5. ε, qui doit être le composé $CuAl_2$.
6. η, qui est le composé $CuAl_2$.
7. ϰ, qui est soit de l'aluminium pur soit une solution aluminium-cuivre à très faible teneur en cuivre; il existe probablement une solution renfermant de 44 à 46 pour 100 d'aluminium.

C. Marie.

169. Hugo, O. — *„Kristallographische Vergleichung verschiedener Metallrhodanide mit den entsprechenden Metallhaloiden der organischen Basen Chinolin und Pyridin."* Centrbl. f. Min., p. 289—308 und 321—332, 1905.

Der Verf. hat die folgenden Verbindungen kristallographisch untersucht; Neben den kristallographischen Angaben ist auch eine kurze Beschreibung der Darstellungsmethoden gegeben.

Zum Schlusse findet sich eine tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen und der beobachteten Formen, welcher dann eine Besprechung der Isomorphie, die bei den meisten der untersuchten Körper auftritt, folgt.

Tetrachinolinnickelrhodanid $Ni(NCS)_6(C_9H_8N)_4$ tiefgrün, monoklin, isomorph mit dem weinroten Tetrachinolinferrorhodanid und dem Tetrachinolinmanganrhodanid fleischrot.

Das Dichinolinkobaltrhodanid $Co(NCS)_4(C_9H_8N)_2$ blau, monoklin, ist isomorph mit dem Dichinolinzinkrhodanid.

Bei der Zersetzung dieser Metallrhodanide konnte man Chinolinrhodanid in messbaren Formen erhalten; auch dieses wurde gemessen, ist monoklin, doppelbrechend, spaltbar nach der Basis.

Untereinander isomorph, und auch mit den entsprechenden Tetrachinolinrhodaniden sind das Dichinolinquecksilberchlorid 2 aq., das Dichinolinkobaltchlorid, das Dichinolinquecksilberbromid, das Dichinolinkobaltbromid 2 aq., das Dichinolincadmiumbromid, das Dichinolinzinkbromid und das leicht zersetzliche Dichinolinzinkjodid.

Das Tripyridinkobaltchlorid blau, das Tripyridinmanganchlorid und das hellrosa Tripyridinferrochlorid sind monoklin und untereinander isomorph.

Monoklin und isomorph, aber nicht weiter untersucht sind auch die Kobalt-, Mangan- und Eisen-Pyridinrhodanide $Me(NCS)_5(C_5H_6N)_3$.

Isomorph mit dem Dipyridinquecksilberchlorid $HgCl_4(C_5H_6N)_2$ und dem Dipyridinzinkchlorid sind das trikline Dipyridinquecksilberbromid, das Dipyridinzinkbromid und das Dipyridincadmiumbromid.

Rhombisch ist das Monopyridincadmiumchlorid.

Den Tripyridinrhodaniden stehen die Dichinolinrhodanide kristallographisch nahe.

D'Ans.

170. Eggeling, H. und **Meyer,** J. — *„Über die Fluoride des Rubidiums."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 174—176, 1905.

Rubidiumfluorid (aus Rb_2CO_3 und HF) gibt mit vielen Metallfluoriden Doppelsalze und ist in wässeriger Lösung monomolekular und ziemlich vollständig dissoziiert; mit HF bildet es $HRbF_2$, das in Wasser ziemlich vollständig in die Ionen Rb und HF_2' zerfällt. Auch stärker saure Rubidiumfluoride (RbH_2F_3 und RbH_3F_4) existieren und sind recht stabil.

Koppel.

171. Nicolardot, P. — *„Recherches sur le sesquioxyde de fer"* Ann. de Chim. et de Phys. (8), t. 6, p. 334—394, 1905.

Par cette longue étude l'auteur établit l'existence de six modifications au moins de l'hydrate ferrique se différenciant les unes des autres par des propriétés physiques et chimiques et par leur teneur en eau. Deux d'entre elles, α et β, dérivent du sesquioxyde normal; les autres, toutes opalescentes, des deux anhydrides. Toutes sont des polymères de l'hydrate ferrique; mais leur polymérisation est différentes: tantôt elle a lieu avec élimination d'eau par une sorte d'éthérification interne (α, β, δ et μ), tantôt elle se produit sans élimination d'eau (γ et λ). Dans chaque série, le passage d'un hydrate à un hydrate plus condensé est accompagné d'un dégagement de chaleur, les hydrates en se condensant deviennent des bases de plus en plus fortes; il en est de même quand un hydrate d'une série se transforme en un hydrate d'une autre série par élimination d'eau. Aussi cette transformation se produit-elle facilement. La transformation inverse, quand elle a lieu, est au contraire lente, souvent impossible. Les hydrates δ et μ ne fixent jamais de l'eau pour revenir à l'état d'oxydes α et β. Aucun de ces oxydes n'est soluble, même quand l'eau est remplacée par de l'alcool.

Pour exister à l'état de solutions, les divers oxydes doivent être unis à des acides monovalents et l'auteur a réussi à préparer des solutions de tous ces hydrates. L'union des divers hydrates condensés aux acides a lieu tantôt avec élimination d'eau (α, β, δ et μ), tantôt sans élimination d'eau par simple substitution (γ et λ). Dans le premier cas, la formation des combinaisons est analogue à celle des éthers (Bull. Soc. chim., t. XXVII, p. 419, 1902). Les secondes combinaisons sont comparables aux composés cycliques. On s'explique alors pourquoi, dans ces combinaisons dites complexes, le chlore et le fer sont dissimulés comme dans des composés organiques. Ces solutions très stables fournissent toutes des vernis incristallisables; elles sont colloïdales et réagissent sur les solutions salines, conformément aux lois chimiques. Leur poids moléculaire est très élevé, surtout dans les derniers termes. C. Marie.

172. de Forcrand. — *„Sur quelques propriétés des hydrures saturés des métalloides des trois premières familles."* Ann. de Chim. et de Phys. (8), t. 5, p. 289 - 307, 1905.

La comparaison des constantes physiques montre que le premier terme de chaque famille a une allure exceptionnelle:

Volatilité beaucoup trop faible:

Point de fusion beaucoup trop élevé;

Chaleur de formation trop grande pour HF et H_2O et trop faible pour NH_3;

Densité liquide trop élevée au moins pour les deux premiers termes.

La chaleur de formation exceptionnellement grande de HF ne peut suffire à expliquer les anomalies présentées par ce corps; cette raison

d'ailleurs ne pourrait s'appliquer a l'ammoniac aussi est on conduit a chercher d'autres raisons.

L'association moléculaire pour H_2O, HF et NH_3 résulte de la valeur élevée du quotient de Trouton mais elle ne peut suffire à expliquer particulièrement la grande chaleur de formation de H_2O et HF et l'ou est conduit à l'hypothése d'une constitution chimique spéciale.

Cette constitution spéciale correspondrait à une dissymétrie dont les formules H — OH et $H — F_2H$ peuvent donner une idée. Il faudrait admettre l'existence d'un groupement HF_2 le fluorhydryle analogue a l'oxydryle.

Les résultats thermochimiques pour l'eau surtout sont d'ailleurs d'accord avec cette hypothèse. C. Marie.

173. **Bauer, O.** — *„Beitrag zur Kenntnis des Bariumoxydes und seiner Hydrate. Die Darstellung eines neuen Hydrates.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 401—420, 1905.

$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ schmilzt bei 78° C; die Schmelze beginnt bei 103° zu sieden; aus einer Lösung vom Siedepunkt 109° (61,5 % BaO) scheidet sich beim Abkühlen $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$ in rhombischen Kristallen aus. Koppel.

174. **Fosse, R.** et **Lesage, L.** — *„Basicité de l'oxygène pyranique. Combinaisons halogenées du dinaphtopyryle avec les métaux et les métalloides.“* C. R., t. 141, p. 625—626, 1905.

Description d'un certain nombre de sels doubles qui mettent en evidence la basicité du radical dinaphtopyryle

$$-CH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$$

radical organique et dépourvu d'azote. C. Marie.

175. **Chapman, D. L.** and **Holt, A. Jnr.** — *„The Synthesis of Formaldehyde.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 916—921, 1905.

The authors refer to previous work on the synthesis of formaldehyde and describe experiments which they have made in the same direction.

Experiments dealing with the interaction of carbon monoxide and hydrogen at a low temperature in presence of a nickel surface yielded negative results.

In these experiments the mixed gases were streamed over nickel gauze contained in a hard glass tube heated to 480—500°, and were used sometimes in a dry, sometimes in a moist condition. Carbon was liberated, together with carbon dioxide, but no aldehyde could be detected, except a minute quantity by means of the delicate test of W. B. Ramsden (Mem. Manchester Phil. Soc., 33, p. 49, 1905).

An experiment in which porous porcelain (containing finely divided platinum within its interstices) was used as a catalyser also gave a negative result.

Formaldehyde was however produced when mixtures of the interacting gases were exposed in a glass globe to the heat of an incandescent platinum wire.

Two experiments with carbon monoxide and hydrogen showed that aldehyde is formed with difficulty when equal volumes of the two gases, saturated with water vapour at the ordinary temperature, are heated together under the conditions of the experiment.

Carbon dioxide and hydrogen gave appreciable quantities of formaldehyde.

By introducing steam into the mixture of the monoxide and hydrogen the yield of aldehyde was materially increased.

An appreciable quantity of formaldehyde was also produced when carbon monoxide and steam alone were heated in the manner described.

The work establishes the fact that, in the system containing carbon monoxide, hydrogen, water and carbon dioxide, formaldehyde is undoubtedly produced at high temperatures. E. W. Lewis.

176. Tammann, G. — *„Über die Anwendung der thermischen Analyse III."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 289—313, 1905.

Die Untersuchung der Abkühlungskurven verschiedener Schmelzen zweier Komponenten ermöglicht, wie Tammann früher (ZS. f. anorg. Chem., 37, 303, 1903 und 45, 24, 1905) gezeigt hat, die genaue Charakterisierung der sich abscheidenden Kristalle aus der Dauer der eutektischen Kristallisation. Indem man die Abhängigkeit der Dauer der Haltepunkte von der Konzentration — bezogen auf gleiche Mengen — feststellt, lässt sich das Wesen der wärmeliefernden Reaktion finden, da der Haltepunkt dort ein Maximum hat, wo das Maximum an Stoff für die betreffende Reaktion vorhanden ist. Dies Prinzip ist nun vom Verf. auf kompliziertere Fälle ausgedehnt worden. Zuerst zeigt er, wie man mit möglichster Genauigkeit die Dauer der Haltepunkte bestimmt, sodann bespricht er die Anwendung des Prinzips auf die folgenden typischen Fälle:

1. Die beiden Komponenten mischen sich im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen, aus den Schmelzen kristallisieren
   a) die Komponenten,
   b) eine Verbindung.
2. Unterscheidung einer polymorphen Umwandlung von einer chemischen Reaktion.
3. Form der Abkühlungskurven bei der Kristallisation von Mischkristallen und Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf der Zusammensetzung der Mischkristalle.
4. Bestimmung der Konzentration gesättigter Mischkristalle bei teilweiser Mischbarkeit der Komponenten.
5. Auffindung der Zusammensetzung einer Verbindung, die mit ihren Komponenten Mischkristalle bildet.

Wie sich im einzelnen die Anwendung der thermischen Analyse gestaltet ist nur an Hand der zahlreichen graphischen Darstellungen verständlich, auf die deswegen verwiesen sei. Koppel.

177. Strömholm, D. — *„Om medryckande af en del tvåvärda baser vid utfällning af kromhydrat och aluminiumhydrat."* (Über das Mitreissen einiger zweiwertiger Basen bei der Ausfällung von Chromhydrat und Aluminiumhydrat.) Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 2, No. 9, 1905.

Wenn eine salmiakhaltige Lösung, welche ein Aluminium- oder Chromsalz und ein Salz von Magnesium, Barium oder Calcium enthält, mit Ammon übersättigt wird, folgt bekanntlich ein Teil des zweiwertigen Metalloxyds mit dem ausgefällten dreiwertigen Hydrat.

Es wurde das Verhältnis des ausgefällten zu dem in Lösung zurückbleibenden zweiwertigen Oxyd bestimmt und gefunden, dass dieses in allen

Fällen durch kontinuierliche Kurven dargestellt **werden** kann. Es liegen **daher nicht chemische Verbindungen,** sondern Adsorptionsverbindungen vor.
Upsala, Universitätslaboratorium. Autoreferat.

Varia.

178. Claude, G. — „*Sur la liquéfaction de l'air par détente ave travail.*" C. R., t. 141, p. 742—764, 1905.

Description du **procédé** qui **permet** à l'auteur **de réaliser les avantages suivants:**

a) éloigner la détente avec travail extérieur du zero absolu;
b) diminuer considérablement la **contraction anormale de** l'air sous **pression au** voisinage de son point de liquéfaction;
c) **d'assurer** une **meilleure** lubrification à l'intérieur de la machine.

La superposition de ces avantage double le rendement de la liquéfaction **par simple détente.** C. Marie.

179. Stanford, R. V. — „*A New Form of Pyknometer.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 269—270, 1905.

This modification of the ordinary U-shaped pyknometer consists of a **bottle of any desired content,** with a flat bottom, and two capillary tubes **sealed in at the top.** The adjustment of the meniscus to the mark is **made by means of a plunger.** The advantages claimed for it are that it **dispenses with a wire suspension,** and that the amount of contained liquid **outside the thermostat is reduced** to a minimum. A sketch of the apparatus **is given.** W. W. Taylor.

180. Lowry, T. M. — „*The Design of Gas-regulators for Thermostats.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 1030—1034, 1905.

An account of a series of tests made by the author with a view to **determining the efficiency** of gas-regulators of different patterns.

Figures and curves are given for six regulators, including one of the **Ostwald type, containing a** 30 per cent calcium chloride solution, and five **toluene regulators, varying** in form from a cylindrical pattern to that of a **spirally-wound glass tube.** The following table gives an idea of the **relative sensitiveness** of these different forms:

Type	Dimensions	Capacity	Sensitiveness		Oscillations	
			mm. per degree	Degree per mm.	Amplitude	Period
Ostwald .	2″ × 12″ × 1″	250 cc.	3 mm.	0,3°	0,05°	20 mins
Cylinder .	8″ × 1″	75 „	33 „	0,03	0,025	5 „
Fluted . .	8″ × 2″	150 „	60 „	0,017	0,010*	7 „*
Spiral . .	8″ × 3″ × ½″	120 „	37 „	0,027	0,016	5 „
„ . .	8″ × 4″ × ½″	190 „	58 „	0,017	0,008	3 „
„ . .	8″ × 6″ × 1″	500 „	170 „	0,006	0,008*	2 „*

E. W. Lewis.

*) **These regulators** did not normally exhibit any oscillation.

181. Rinne, F. — *„Physikalisch-chemische Bemerkungen über technisches und meteorisches Eisen.“* Neues Jahrb. f. Min., Bd. 1, p. 122—158, 1905.

Ausgehend von den bekannten Erscheinungen bei kohlenstoffhaltigem Eisen und deren physikalisch-chemischen Deutung, entwirft der Verf. ein Bild für das Verhalten von Eisen-Nickellegierungen, daran Betrachtungen über die Struktur und die Zusammensetzung von Meteoriten knüpfend.

D'Ans.

182. Vukits, B. — *„Entgegnung auf den Aufsatz von J. Morozewicz.“* Centralbl. f. Min., p. 361—366, 1905.

Während J. Morozewicz die Abweichungen seiner und der Verf. Ergebnisse auf eine verschiedene Zusammensetzung der angewandten Mineralien zurückführt (Centralbl. f. Min., p. 149—151, 1905), glaubt die Verf. annehmen zu dürfen, dass die abweichenden Resultate ihrer Arbeit (Centralbl. f. Min., p. 705—720, 739—750, 1905) auch durch die verschiedenen Abkühlungszeiten bedingt sein können; es können metastabile Zustände eintreten, bei denen die Ausscheidungsfolge dann eine andere ist.

Sie wirft weiter J. Morozewicz auch das vor, was er ihr selbst vorgeworfen hat, nämlich eine mangelnde Kenntnis der Zusammensetzung der benutzten Mineralien. D'Ans.

183. Sommerfeldt, E. — *„Eine Erweiterung der Komplikationsregel.“* Centralbl. f. Min., p. 427—429, 1905.

Einzelne Ausnahmen der Komplikationsregel behebt der Verf. dadurch, dass er die kristallographischen Symbole der Flächen mit einfachen ganzen Zahlen multipliziert und dann erst addiert.

Im allgemeinen reichen die Zahlen bis zwei aus. D'Ans.

184. Hilton, H. — *„Über C. Violas Ableitung des Grundgesetzes der Kristalle.“* Centralbl. f. Min., p. 553—555, 1905.

Der Verf. gibt den mathematischen Beweis für die Richtigkeit seiner Einwände (Nature, p. 340, 1905) gegen C. Violas Ableitung, die letzterer (Centralbl. f. Min., p. 225—236) zu verteidigen versuchte. D'Ans.

Bücherbesprechungen.

185. Werner, A. — *„Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.“* Die Wissenschaft, Heft 8, XII + 189 S., Braunschweig, Fried. Vieweg & Sohn, 1905. Geh. Mk. 4,—, geb. Mk. 4,60.

Vor etwa zehn Jahren begann eine neue, kräftige Entwickelung der anorganischen Chemie, die zum grossen Teile durch die Fortschritte der physikalischen Chemie bedingt wurde, z. T. aber auch durch die Neugestaltung alter, rein anorganischer Probleme. Einer der erfolgreichsten Förderer der letzteren Richtung ist ohne Zweifel A. Werner. Die von ihm entwickelten Vorstellungen über die Valenz der Elemente und die Konstitution anorganischer Verbindungen brachten mit einem Schlage in weite dunkle Gebiete der anorganischen Chemie Klarheit und liessen bis dahin ganz unbeachtete Zusammenhänge erkennen. Der grosse systematische Fortschritt wirkte nach allen Richtungen befruchtend und in Deutschland wenigstens knüpfte man in den theoretischen Betrachtungen bald ebenso häufig an Werners Anschauungen an, wie vorher an das periodische System.

Durch glänzende und umfangreiche Experimentaluntersuchungen stützte Werner seine Theorie; aber je mehr sich der Umfang des in die Diskussion

gezogenen Materiales vergrösserte, um so mehr mussten die ursprünglichen Anschauungen erweitert und entwickelt werden, so dass schliesslich der Überblick im hohen Grade erschwert war.

Es ist deswegen von allen Beteiligten mit freudigem Danke begrüsst worden, dass Werner selbst in der vorliegenden Schrift den heutigen Stand präzisiert hat. In der Tat handelt es sich hier lediglich um eine systematische Zusammenfassung der Wernerschen theoretischen Anschauungen, während die Ansichten anderer Autoren meist nur kurz gestreift werden.

Nach einer Darlegung der von ihm vorgeschlagenen Umgestaltung des periodischen Systemes geht Verf. zu einer Kritik der herrschenden Valenzlehre über, die er nebst all den modernen Abänderungen ablehnt. Sodann beginnt der Hauptteil des Werkchens: Die Verbindungen höherer Ordnung und die „Lehre von der Koordination", mit den Unterabteilungen Anlagerungsverbindungen, Koordinationszahl, Einlagerungsverbindungen und Isomerien anorganischer Verbindungen. Eine besonders ausführliche Behandlung erfahren natürlich die Doppelsalze und die Komplexverbindungen, besonders die Metallamminverbindungen.

Es kann auffällig erscheinen, dass die Wernerschen Anschauungen bisher so wenig zu kritischen Erörterungen Veranlassung gegeben haben; z. T. mag dies daran liegen, dass man sich der Kraft der Argumente beugte, z. T. ist es wohl aber darauf zurückzuführen, dass die Theorie in steter Entwickelung war und man die Verhältnisse der einzelnen Teile nur schwierig beurteilen konnte. Nachdem nun Werner selbst alles zu einem Ganzen gefügt hat, wird man sich kritisch mit dieser Theorie auseinandersetzen müssen und ich glaube, dass sie der Kritik manche Angriffsflächen bietet. So bedeutend der systematische und demnach der heuristische Wert der Wernerschen Anschauungen ist, so wenig befriedigend erscheint mir ihr Erkenntniswert; sie stellen eine Theorie der „unbegrenzten Möglichkeiten" dar, die die Grundfrage „wie hängt die Zusammensetzung der Verbindungen von den Eigenschaften ihrer Komponenten ab" schliesslich unbeantwortet lässt. Es treten verschiedene Widersprüche auf und zu vielen Beispielen lassen sich „Gegenbeispiele" finden, die das Umgekehrte dessen zeigen, was bewiesen werden soll. Die Beweisführung ist vielfach mechanistisch und bestreitbar; schliesslich ist auffällig, dass Verf. nicht versucht hat, seine Theorie auf die grosse Klasse der Komplexsäuren anzuwenden, was allerdings wohl nicht ohne Schwierigkeiten möglich wäre. Natürlich kann hier nicht der Versuch gemacht werden, alle diese Einwendungen zu belegen und so müssen sie als subjektive Meinungen des Ref. stehen bleiben. Vielleicht wird sich an anderer Stelle Gelegenheit finden, sie sachlich zu begründen. Koppel.

186. **Abraham,** H. et **Langevin,** P. — *„Les quantités élémentaires d'électricité. Ions, Electrons, Corpuscules."* Mémoires réunis. Volume grand in —8 (25 × 16) de XVI—1144 pages, avec nombreuses figures. Prix 35 Fr. Gauthier-Villars, Editeur, Paris, 1905.

La Société française de physique en prenant l'initiative de cette publication confiée à deux auteurs d'une compétence reconnue de tous à rendu un service considérable à tous ceux qui s'intéressant à ces questions. Rien ne peut donner une idée meilleure de la valeur de cette collection de mémoires que la simple liste des chapitres qu'on trouvera ci-dessous, liste que nous empruntons à la Table synoptique qui commence le volume et dont

l'ordre systématique facilitera singulièrement le travail du lecteur désireux d'être plus particulièrement mis au courant sur un point déterminé.

Les Ions.

A. Caractères et circonstances de production. (Décharges disruptives. Flammes et gaz chauds. Lumière ultra-violette. Rayons cathodiques. Rayons de Röntgen et rayons secondaires. Corps radioactifs et ionisation de l'atmosphère. Réactions chimiques. Ionisation des liquides et des solides.)

B. Propriétés des ions. (Mobilités. Diffusion. Recombinaison des ions. Courants dans un gaz ionisé. Phénomènes de condensation. Charge absolue des ions, leur masse. Dénombrement des ions dans lès gaz et charge atomique dans l'électrolyse.)

Les Electrons.

A. Circonstances de production. (Rayons cathodiques. Rayons de Goldstein [Kanalstrahlen]. Action des radiations [Rayons ultra-violets et rayons de Röntgen). Corps radioactifs. Corps incandescents.)

B. Propriétés des électrons. (Existence de la charge. Action du champ électrique. Action du champ magnétique. Mesure du rapport de la charge à la masse et de la vitesse. Conductibilité produite par les électrons en mouvement: phénomènes d'absorption. Theorie des métaux. Phenomènes cosmiques.)

C. Mecanique électromagnétique. (Dynamique des électrons et masse électromagnétique. Phenomènes électriques et optiques: théorie de l'aberration: le mouvement absolu: rayonnement produit par l'accélération des électrons.)

On voit par cette longue énumération l'interêt considerable de cette collection de memoires veritable suite et complément du chapitre électro-optique et ionisation des rapports présentés au Congrès international de Physique en 1900 et dont la publication fut également due à l'initiative heureuse de la Societe française de Physique.

Ce volume ne peut manquer de rencontrer le succès du aux oeuvre d'interêt reel car il est indispensable à tous ceux qui à quelque titre que ce soit s'interessent à ces recherche qui constituent le chapitre le plus attachant de la physique moderne.

C. Marie.

187. Lorenz R. et Hostelet G. — „*Traité pratique d'électrochimie.*" — 1 vol. gr. in-8 (25 × 16) de VI–323 p. avec 77 figures. Prix 9 Fr. Gauthier-Villars Editeur. Paris. 1905.

L'ouvrage classique de Richard Lorenz a été refondu pour cette édition française et les données théoriques ont été plus particulièrement développées.

Les manipulations indiquées sont accompagnées des détails théoriques nécessaires et les méthodes les plus usuelles qui permettent l'étude systématique des réactions électrochimiques occupent dans ce livre la place due à leur importance.

Sous cette forme plus développée sans doute que dans l'éditon allemande ce traité rendra des services particulièrement à ceux qui désirent un enseignement électrochimique complet; pour les chimistes désirent d'être rapidement mis au courant de ce qu'on peut demander en pratique de laboratoire à l'Electrochimie il nous paraît être d'un usage plus difficile.

C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. Februar 1906. No. 4.

Physik.

188. **Rutherford**, E. — „*Slow Transformation Products of Radium.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 290—306, 1905.

The present paper contains an account of further experiments upon the variation of activity of the different products of radium with time, and of the isolation of a new product previously overlooked. At the end of 24 hours radium A, B, and C, deposited on a plate which had been exposed for some time to radium emanation, have been almost completely transformed, but there then remains a small residual activity, comprising α- and β-rays. The α-ray activity of the body was small at first, but increased for at least nine months; the β-ray activity was also small at first, but reached a maximum in about 40 days. The substance is, therefore, „rayless" and is denoted as radium D, the β-ray product is radium E and the α-ray product (formerly termed radium E) is radium F.

The physical and chemical properties of the three products are given in the table

Active deposit of radium of slow transformation	Radiations	Time to be half transformed	Some physical and chemical properties of the product
Radium D	no rays	40 years	soluble in strong acids, not deposited on bismuth, volatile below 1000° C.
Radium E	β (and γ?)	6 days	soluble in acids, not deposited on bismuth, non-volatile at 1000° C.
Radium F	α	143 days	soluble in acids, deposited on bismuth, volatile at 1000° C.

The activity of radium F was found to decay to half value in about 143 days. From the agreement of this value with the rate of decay of radio-tellurium, and the general agreement of physical and chemical properties of radium F and radio-tellurium, the author concludes that these two substances are identical. Further, a ton of mineral containing 50 per cent. of uranium should yield 0,14 mg. of radium F, which agrees with the amount of radio-tellurium obtained by Marckwald from uranium residues, and the activity observed by Marckwald is in close agreement with the calculated value.

The α-ray constituent in polonium is probably the same as in radio-tellurium; whilst some observations made on radio-lead indicate that radium D is the primary constituent of radio-lead.

The successive changes of radium are:

Product	Time for half transformation	Rays
Radium	1300 years	α
Emanation	4 days	α
Radium A	3 min.	α
Radium B	21 min.	—
Radium C	28 min.	α, β, γ
Radium D (radio-lead)	40 years	—
Radium E	6 days	β, γ
Radium F (polonium, radio-tellurium)	143 days	α

There is no evidence that any further active products exist after radium F has been transformed. W. W. Taylor.

189. Bragg, W. H. and **Kleeman,** R. — „*On the α Particles of Radium, and their loss of Range in passing through various Atoms and Molecules.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 318—340, 1905.

The present paper is a continuation of previous papers on the same subject (cp. abstracts no. 438, 439, 1905). With improved apparatus for measuring the ranges and relative strength of the four groups of rays, the following results were obtained:

Radium	3,50 cm.
Emanation or Radium A	4,23 „
Radium A or Emanation	4,83 „
Radium C	7,06 „

The values are for 76 cm. pressure and a temperature of 20° C., and are correct to 0,05 cm. It is not yet certain which of the two middle groups belongs to the Emanation and which to Radium A.

The four groups are alike in all respects except that of initial speed; and the α particle spends its energy at a rate which is approximately proportional to the square root of its speed.

The loss of range of α particles in consequence of their passage through various substances has been determined, and it appears that for all the materials examined the loss in traversing any atom is nearly proportional to the square root of the weight of that atom. The loss in the case of a complex molecule is proportional to the sum of the square roots of the weights of the constituent atoms. W. W. Taylor.

190. Godlewski, T. — „*On the Absorption of the β- and γ-Rays of Actinium.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 375—379, 1905.

The β-rays of thorium and radium have been shown to be complex, and their penetrating power increases with the thickness of matter traversed, but as the author has already shown (abstract no.   , 1905) the β-rays of actinium are distinguished from those of other elements in that they are homogeneous, and that the activity decreases accurately with the thickness of traversed matter, according to an exponential law.

Another characteristic of the β-rays of actinium is their relatively small penetrating power, this being about 40 per cent. of the penetrating

power of uranium rays, and about 30 per cent. of that of β-rays from radium.

The absorption law of density, $\lambda/d =$ constant holds better for β-rays from actinium than for radium and uranium.

The activity measured by the γ-rays of actinium also decreases according to an exponential law. These rays have also a very small penetrating power, e. g. only one-tenth of that of the more penetrating γ-rays from radium.

W. W. Taylor.

191. Slater, J. M. W. — *„On the Emission of Negative Electricity by Radium and Thorium Emanations."* Phil. Mag. (6), 10, p. 460 to 466, 1905.

According to Thomson (Proc. Camb. Phil. Soc., XIII, part 1) polonium and radium give out negative rays of the same nature as cathode rays, differing from the ordinary β-rays in moving much less rapidly, so that their penetrating power is no greater than that of the positive α-particles.

The experiments described in this paper establish the fact that radium emanation gives off a quantity of slowly-moving negative rays, along with the α-particle, during its change to the excited activity. The emanation of thorium also gives off similar rays.

The magnitude of the positive leak (compared with the negative) makes it probable that the amount of negative electricity given out by the emanation is considerably greater than the positive electricity emitted in the form of α-rays. If this be the case, the residue from which the excited activity is derived must be formed with a positive charge, and its appearance on the negative electrode in an electric field is explained.

W. W. Taylor.

192. Righi, A. — *„Sull'elettrizzazione prodotta dai raggi del radio."* (Über die durch Radiumstrahlen erzeugte Elektrisierung.) Il nuovo Cimento, 10, Serie 5, Juli 1905, p. 13—17.

In einer vorläufigen Mitteilung, der in kurzer Zeit eine ausgedehntere folgen wird, bespricht der Verf. einige Versuche über die durch die β-Strahlen des Radiums in verschiedenen Elementen erzeugte Elektrisierung. Die scheibenförmigen Substanzen sind in einem evakuierten Glasgefässe enthalten und werden von den Strahlen von 15 mgr Radiumbromid, die zuerst ein Aluminiumblech durchdringen, getroffen. Je höher das Atomgewicht des Elementes ist, desto kleiner ist die Änderung des Potentials (in der Sekunde) desselben Elementes, welches zunächst zu einem bestimmten positiven Potential geladen war. Die Dichte der Scheibe übt einen grossen Einfluss aus; besteht die Scheibe aus einem äusserst dünnen Blatt, so ist die Potentialänderung ganz unbedeutend.

Bologna, Phys. Inst. d. Univ.

M. G. Levi.

193. Berti, G. A. — *„Sull'influenza delle sostanze radioattive nella scarica elettrica."* (Über den Einfluss der radioaktiven Substanzen bei der elektrischen Entladung.) Il nuovo Cimento, 10, Serie 5, Juli 1905, p. 39—43.

Es werden einige Versuche und experimentelle Vorrichtungen zur Untersuchung des oben (No. 192) erwähnten Einflusses beschrieben, die im Auszug schwer besprochen werden können.

M. G. Levi.

194. Schaum, Karl. — *„Radioaktive Substanzen und Dampfstrahlphänomen.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 239—241, 1905.

Verf. beschreibt eine einfache Versuchsanordnung zur Beobachtung des Dampfstrahlphänomens und zeigt an der Hand von Blitzlichtaufnahmen, wie gering die kondensierende Wirksamkeit der Strahlung radioaktiver Stoffe im Vergleich beispielsweise zur Wirksamkeit von Flammgasen ist.

Marburg, Universität. (Eing. 8. Dezember 1905.)

Autoreferat.

195. Wilson, H. A. — *„The Electrical Conductivity of Flames.“* Phil. Mag. (6), 10, p. 476—485, 1905.

1. Flames containing no salt vapour. The burner consisted of a quartz tube having a single row of 40 holes, each 1,5 mm. in diameter and 5 mm apart, a mixture of coal-gas and air was supplied to the burner. In every case the current fell off slowly with increasing distance between the electrodes. The fall of potential between the electrodes was examined by means of a third electrode, and it was found that there is a sudden fall of potential near each electrode, and a uniform gradient in the intervening space.
2. The effects produced by salt vapours in the flame. The quartz tube burner was employed in these experiments also. In agreement with earlier investigations, it was found that the current through the flame was not affected unless the salt vapour came in contact with the negative electrode, when a large increase in the current occurred. The true explanation of this is that the salt vapour is ionized anywhere in the flame (contrary to the earlier suppositions), and that the absence of effect except close to the cathode is due to the non-uniformity of the potential gradient.

With potassium carbonate on the cathode, the current falls off rapidly as the distance between the electrodes is increased, the cathode fall of potential is greatly diminished, and the uniform gradient between the electrodes is increased.

The view that the salt vapour is ionized throughout the flame is in agreement with the conclusions reached by Arrhenius, Marx, and others.

W. W. Taylor.

196. Fricke, W. — *„Über Brechungsexponenten absorbierender Flüssigkeiten im ultravioletten Spektrum.“* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 865 bis 889, 1905.

Vorliegende Untersuchung zeigt die Verwendbarkeit der Fizeauschen Interferenzstreifen zur Bestimmung der Brechungsexponenten absorbierender Flüssigkeiten in Absorptionsgebieten des blauen und ultravioletten Teiles des Spektrums. Die Anordnung sei kurz wiedergegeben: die Flüssigkeitsschicht, die sich zwischen einer planparallelen Unterlage und einer schwach prismatischen Deckplatte befindet, wird in die Brennebene des Kollimators gebracht. Letzterer hat eine vertikale Stellung. Seine untere Linse vermittelt in Verbindung mit einem seitlich im Kollimatorrohr angebrachten total reflektierenden Prisma die Beleuchtung der Schicht durch Parallelstrahlen. Es gelangen die Interferenzstreifen zur Beobachtung, die durch Reflexion an der unteren Deckplattenfläche und an der polierten oder vergoldeten oberen Fläche der Unterlage entstehen. Die aus dem Kollimator parallel austretenden Strahlen durchsetzen ein Cornusches Prisma; die entstehenden Spektren werden photographiert. Als Lichtquelle dienten die

zwischen Metallelektroden übergehenden Funken eines Induktoriums. Durch Ausmessung der Photographieen konnte die in einem bestimmten Intervall liegende, den einzelnen Spektrallinien zugehörige Zahl von Streifen festgestellt und daraus die Brechungsexponenten hergeleitet werden.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen von Fuchsin und Auramin in Alkohol, von Malachitgrün und Methylenblau in Wasser, ferner Brom und Schwefelkohlenstoff. Einzelheiten der Resultate, sowie die der Versuchsanordnung müssen im Original nachgelesen werden.

Rudolf Schmidt.

197. **Harker**, J. A. — „*The Specific Heat of Iron at High Temperatures.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 430—438, 1905.

The specific heat of a very pure sample of iron has been determined at temperatures from 200° C. to 1100° C. Above 800° C. oxidation of the iron in the furnace, and disintegration when dropped suddenly into the water of the calorimeter, necessitated the use of a protecting sheath. After metal protection and a quartz sheath had proved useless, a thin tube of glazed porcelain was found to be satisfactory.

The results are as follows:

Mean Specific Heat So^T between 0^0 and T^0.

T	So^T	T	So^T
200	0,1175	700	0,1487
250	0,1204	750	0,1537
300	0,1233	800	0,1597
350	0,1257	850	0,1647
400	0,1282	900	0,1644
450	0,1311	950	0,1612
500	0,1388	1000	0,1557
550	0,1361	1050	0,1512
600	0,1396	1100	0,1534
650	0,1440		

The author considers that the diminution at 900° and subsequent rise in the specific heat require confirmation. W. W. Taylor.

198. **Koenigsberg**, J. und **Reichenheim**, O. — „*Über das Verhalten einiger kristallisierter natürlicher Metallsulfide und -Oxyde gegen elektrische Strömung und gegen Strahlung.*" Centralbl. f. Min., p. 454 bis 470, 1905.

Die Verf. haben das elektrische Leitungsvermögen und das Absorptionsvermögen für Licht- und Wärmestrahlung der folgenden Substanzen gemessen: Eisenglanz, Markasit, Molybdänglanz, Pyrit, Antimonglanz, Bleiglanz, Kupfersulfür und Graphit. Mittelst der so gewonnenen Zahlen wurde die Maxwellsche Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und dem Absorptionsvermögen geprüft. Sie stimmt für die Körper mit einer Leitfähigkeit der Grössenordnung 10^{-4}; je kleiner diese, um so kleiner ist der berechnete Wert für die Absorption gegenüber dem gefundenen, für grössere Leitfähigkeiten umgekehrt. Für Substanzen mit höherem Leitvermögen als $2 \cdot 10^{-2}$ nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur zu (Pyrit, Bleiglanz), für solche mit kleinerem Leitvermögen ab. D'Ans.

Stöchiometrie.

199. **Traube,** J. — „*On the Space occupied by Atoms: the Theories of Th. W. Richards and J. Traube.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 340—352, 1905.

In this paper the author gives a brief, but admirably clear, resumé of his numerous investigations on the true volume of atoms and molecules, and the co-volumes or space within which the atoms are free to move. The object is to establish his priority in respect to many of the problems treated of by Richards. W. W. Taylor.

200. **Kuenen,** J. P. — „*Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten.*" Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 189—191, 1905.

Verf. teilt im Anschluss an eine Bemerkung von E. Haentzschel (Referat Bd. II, No. 1465) mit, wie sich aus den aus der Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)\,(1 - b)\,\frac{T}{273}$$

gewonnenen kritischen Werten p_k und T_k in ganz einfacher Weise die Konstanten a und b berechnen lassen. Ferner schlägt er aus theoretischen und praktischen Gründen vor, an Stelle der in der obigen Gleichung angenommenen Volumeinheit, nämlich des Volums der Substanz bei einer Atmosph. und 273°, das Idealvolum zu setzen. Letzteres ist im Verhältnis (1 + a) (1 — b) grösser als ersteres und die Konstante R hat in diesem System den universellen Wert 1 : 273. Die Zustandsgleichung erhält dann die einfache Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{T}{273}.$$

Rudolf Schmidt.

201. **Benedicks,** Carl. — „*Über die Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung für den festen Zustand.*" ZS. f. anorg. Ch., Bd. 47, p. 455—463, 1905.

Der Verf. zeigt, dass der Hauptbeweis, den J. Traube geliefert zu haben beansprucht, für die Gültigkeit der van der Waalsschen Gleichung

$$a(v - b)/v^2 = RT$$

auch für den festen Zustand, nämlich dass der „Ausdehnungskoeffizient des Ko-Volumens" sehr nahe gleich demjenigen der Gase (1/273) gefunden wurde, nur eine notwendige mathematische Konsequenz der benutzten Gleichung ist, und demgemäss nichts beweist.

Auch andere von Traube angegebene Gründe für die Gültigkeit dieser Gleichung wurden diskutiert, sowie die Bedeutung der Übereinstimmung der inneren Drucke die nach Traube und nach Th. W. Richards berechnet werden. Besonders wurde hervorgehoben, dass der Ausdruck

$$\frac{R}{v \cdot 3\beta}$$

wo R = eine Konstante, v = Atomvolumen (Atomgewicht : Dichte), und 3β = kub. Ausdehnungskoeffizient ist, für die verschiedenen Elemente eine sehr bemerkenswerte Parallelität mit der Härte der Elemente aufweist — was allerdings früher von Traube indirekt angegeben wurde.

Autoreferat.

202. Guttmann, L. F. — *„The Determination of Melting Points at Low Temperatures."* Trans Chem. Soc., 87, p. 1037—1042, 1905.

Temperatures were measured with the aid of a constantan-copper junction, connected to a delicate galvanometer, which had been calibrated by ascertaining the melting- and boiling-points of the following substances: ice, chloroform, a stiff paste of solid carbon dioxide and absolute alcohol, ether, liquid air.

A D'Arsonval instrument with a plane mirror and a resistance of about 800 ohms, put in series with a manganin resistance of 700 ohms was employed, and by this means a deflection of 4 mm per degree of temperature was obtained on a scale distant one metre. $^1/_4$ mm could be estimated, and temperatures could accordingly be read to $^1/_{16}{}^0$. To carry out a determination the junction was immersed in the liquid to be examined contained in a tube which was then placed in liquid air until the liquid was frozen round the junction. The tube was then removed and placed in a mixture of equal parts of ether and ethyl bromide, contained in a Dewar vessel, and previously cooled to 5—10^0 below the melting point of the substance.

Half minute readings of the galvanometer were taken, and the mean of the constant readings taken during fusion was regarded as the melting-point. The following values were obtained:

Methyl alcohol	97,8^0
Ethyl alcohol.	117,3^0
m-Xylene	54,8^0
Ethylbenzene	92,8^0
Toluene	92,4^0
Ethyl chloride	141,6^0
Ethyl bromide	117,8^0
Ethyl iodide	108,5^0
Methyl iodide	64,4^0

Ethyl alcohol was found to have the property of becoming supercooled to a remarkable degree. It could be frozen to a clear, transparent glass by immersion in liquid air, and if it were then allowed to warm up slowly to -135^0, crystallisation set in explosively, the temperature rising about 20^0 in 10 seconds and a white opaque mass of crystallised alcohol being formed.

E. W. Lewis.

203. Barger, G. — *„Association in Mixed Solvents."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1042—1051, 1905.

An application of the author's microscopic method of determining molecular weights (Trans. Chem. Soc., 85, p. 286, 1904; cf. These Abstracts, 1904, No. 223) to the study of association in mixed solvents.

In the previous paper it was shown that in the case of solutions of cinnamic acid in mixtures of chloroform and methyl alcohol, and of benzoic acid in mixtures of benzene and alcohol, a small proportion of the alcohol is sufficient to reduce the molecular weight of the acid to its normal value. Other hydroxylic solutes, of the following classes

1. Acids,
2. Alcohols and phenols,
3. Oximes and other hydroxylated nitrogen compounds,

have now been studied in mixed solvents consisting of an associating and a non-associating liquid. Azobenzene was used as the standard substance,

except for a few mixtures containing a large percentage of alcohol, when α-naphthol was used.

Curves plotted with the association factor as ordinates and the percentage of non-associative solvent in the mixture as abscissæ were found to descend at first steeply, and then more slowly until they became horizontal or nearly so. Association only persists, therefore, when the percentage of dissociative solvent is small.

The general form of the curves is in agreement with the views, as to the action of solvent on solute, developed by Walden, Abegg (ZS. f. anorg. Chem., 39, p. 330, 1904) and others. The associative solvents allow the preexisting complexes of the solute to continue their existence in solution, the solvents of the other group break up these complexes into single molecules, and then form loose complexes with them by means of their latent valencies. In dilute solution, even when the dissociative solvent is only present in small proportion, the influence of the solvent preponderates, and nearly all the molecules of the solute are singly combined with the solvent, so that the molecular weight appears normal.

An experiment is described in which equal volumes of an alcoholic and of a chloroform solution of iodine, containing equal quantities of the halogen, are mixed, and the resulting colour is found to be not intermediate but more nearly approaching that of the alcoholic solution, the experiment serving to illustrate the mass action effect of the solvent.

E. W. Lewis.

204. Lattey, R. T. — *„On the Mutual Solubilities of Diethylamine and Water.“* Phil. Mag. (6), 10, p. 397—399, 1905.

Very few cases have been studied of pairs of liquids which are completely miscible below a certain temperature, and are only partially miscible above that temperature; s-trimethyl-pyridine and water, triethylamine and water, and diethylamine and water are the only ones which have been investigated. Concordant results were not obtained until Jena glass was used, owing to the solvent action of the liquids at high temperatures upon ordinary glass.

The „critical“ temperature is 143,5° C. and the „critical“ concentration 37.4 per cent. of amine; Guthrie's results were 121° C. and 19 per cent. respectively. The differences are, no doubt, due to the greater solvent action on the glass in Guthrie's experiments.

The temperatures of separation of various mixtures are:

Per cent. amine	Temperature of Separation ° C.	Per cent. amine	Temperature of separation ° C.
21,73	154,5	39,63	143,5
22,65	151,7	45,78	144,2
25,04	147,5	48,89	145
25,06	147	51,71	146,8
28,60	144,4	54,24	148,5
30,93	144	54,78	150,3
34,03	143,2	58,59	152,3
38,18	143,5	58,99	156

W. W. Taylor.

205. Steele, B. D., **McIntosh,** D. and **Archibald,** E. H. — *„The Halogen Hydrides as Conducting Solvents."* Trans. Phil. Soc. Ser. A., Vol. 205, p. 99—167. 1905.

Part I. The Vapor Pressures, Densities, Surface, Energies and Viscosities of the pure Solvents.

Water, ammonia, and to some extent hydrofluoric acid are the only hydrides which have been systematically investigated in regard to their power of forming conducting solutions.

The authors, finding that several hydrides dissolve and ionise various salts, have studied the properties of hydrogen sulphide which is analogous to water, hydrogen phosphide analogous to ammonia, and the halogen hydrides, which resemble hydrofluoric acid in many ways, in order to extend the knowledge of ionic dissociation and its relation to physical properties.

The vapour pressure curves between freezing- and boiling-points — and in the case of hydrogen bromide and iodide below the freezing-point — were obtained by means of a mercury manometer, special precautions being taken to protect the mercury from the halogen hydrides. The temperatures were measured by a hydrogen thermometer, constant temperatures being maintained by the use of a bath cooled with liquid air. In the case of hydrogen bromide and iodide the change in curvature at the melting-point is slight. The results for the freezing and boiling points are:

	HCl	HBr	HI	H_2S	H_3P
F. P.	—	—86	—50,8	—	—
B. P.	—82,9	—68,7	—35,7	—60,2	—86,4

From the slope of the vapour pressure curves the heats of vaporisation of one gram molecule of the liquids were calculated. They are:

for HCl	$14{,}8 \times 10^{10}$ ergs.
„ HBr	$17{,}4 \times 10^{10}$ „
„ HI	$20{,}7 \times 10^{10}$ „
„ H_2S	$19{,}3 \times 10^{10}$ „
„ H_3P	$17{,}2 \times 10^{10}$ „

Densities and the variation of the densities with temperature were measured and the results are expressed by the following equations:

for HCl . . .	$D_{T'}$ 1,187 (1 + 0,00268 [T—T'])
„ HBr . . .	$D_{T'}$ 2,157 (1 + 0,0041 [T—T'])
„ HI . . .	$D_{T'}$ 2,799 (1 + 0,0043 [T—T'])
„ H_2S . . .	$D_{T'}$ 0,964 (1 + 0,00169 [T—T'])
„ P_3H . . .	$D_{T'}$ 0,744 (1 + 0,0008 [T—T'])

There T and T^1 represent the boiling point and the temperature of observation, both on the absolute scale, D_T and D_{T^1} being the corresponding densities.

From these determinations the molecular volumes of the elements were found to be:

Cl	25,3
Br	31,9
I	40,2
S	24,2
P	29,2
hydrogen being taken as . . .	5,5

The molecular surface energies were measured by Ramsay & Shields' method, slightly modified. The values of

$$\frac{d}{dt}V(MV)^{2/3}$$

over the temperature range examined were found to be:

for HI	1,99
„ HBr	2,03
„ H_2S	1,91
„ H_3P	1,70
„ HCl	1,47

Hydrogen bromide, iodide and sulphide are apparently unassociated, while hydrogen chloride and phosphide are associated liquids.

Viscosities. The measurements were made in a special apparatus to prevent access of water vapour. The percentage variations of viscosity per degree are:

for HCl	0,90
„ HBr	0,58
„ HI	0,70
„ H_2S	1,10

Part II. The Conductivities and Molecular Weights of Dissolved Substances.

An extensive investigation of the solubilities of inorganic substances in the foregoing hydrides was undertaken. Comparatively few substances were found to dissolve and these for the most part did not conduct.

Many organic compounds dissolved in the halogen hydrides to form fair conductors, and a few in hydrogen sulphide. The molecular conductivity in all cases decreased enormously with dilution, so that the solvents are abnormal with respect to water and ammonia. The temperature coefficients were, except in one case, positive, and were greater than the viscosity temperature coefficients.

Molecular weights were determined in the boiling solvent by a differential method using platinum thermometers. Toluene in hydrogen chloride gave molecular weights constant over a fair concentration range, but only one third of the calculated value; in hydrogen bromide and sulphide approximately the members expected; while ether and acetone gave members decreasing greatly with concentration, and falling in some cases to one-half the true values.

Part III. The Transport Numbers of Certain Dissolved Substances.

The investigation consisted of two parts: first, a test of the validity of Faraday's law; and second, the transport numbers of certain ketones and triethyl-ammonium bromide, hydrogen bromide being used as solvent.

For the first part, the weight of silver deposited in a silver voltameter was compared with the hydrogen evolved during the electrolysis of certain solutions. With a solution of di-ethylamine: current 0,190 ampère, silver depositied 0,1661 gramme. Hydrogen equivalent 17,31 cc. Hydrogen evolved 17,38 cc. Faraday's Law holds then for this type of solution.

The transport numbers were obtained by a modification of Hittorf's Method. The amount of salt transported was calculated from the weights of hydrogen bromide in the cathode compartment before and after electrolysis.

It was found that the organic substances invariably moved to the cathode and that the cation transport number always increases with con-

centration. These experiments fix the constitution of salts such as ethyl ether hydrobromide, previously described, to which either the formula.

$$C_4H_{10}O\langle{}^{H}_{Br} \quad \text{or} \quad C_4H_{10}O = Br \cdot H$$

could be ascribed. Since the ether moves to the cathode, the former constitution is the correct one.

Part IV. The abnormal Variation of Molecular Conductivity &c.

The results obtained for the molecular conductivity may be explained by the assumption that the dissolved substances enters into combination with the solvent and that the product undergoes ionic dissociation. Where N molecules of the solute unite with M molecules of the solvent $kv^N = \alpha K$, where k is the specific conductivity, v the dilution, α the dissociation, and K a constant. If $N = 2$ and varies but slightly $kv^2 = K_1$.

This is almost realised in a number of cases where K_1 decreases slightly with dilution, due to increasing dissociation. In other cases $N = 3$, or three molecules combine with the solvent (Acetone in hydrobromic acid &c.).

These abnormal results cannot be explained by assuming the organic substance to be the solvent, as this is shown to be extremely improbable from a study of the transport numbers (Part III).

The values found for molecular weights vary in the same way as those given by Jones and Getman for concentrated aqueous solutions, and the explanation that solvent and solute unite is similar to the theory of the formation of hydrates in solutions where water is the solvent.

Authors (Mc Intosh).

206. **Worley**, F. P. — „*Bromine in Solutions of Potassium Bromide.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 1107—1123, 1905.

The author summarises his results as follows:

1. The solubility of bromine in aqueous solutions of potassium bromide has been determined over a wide range of concentrations at 18,5° and 26,5°.
2. The solubility curves for concentrations below 0,1 gram-molecule per litre are perfectly straight, and correspond both at 18,5° and at 26,5° to an additional absorption of two atoms of bromine for every molecule of potassium bromide in solution. In these cases the bromine probably combines with the whole of the potassium bromide present to form KBr_3, no compounds of greater complexity being formed.
3. The curves for higher concentrations of potassium bromide deviate slightly on the side of increased solubility of bromine, and probably indicate the additional formation of small quantities of more complex compounds than KBr_3. This explanation is supported by the fact that the deviation is seen to be the greater at the lower temperature.
4. The application of the principle of mass action has been shown to lead to no knowledge of the constitution of the polybromide formed in the case of solutions saturated with bromine. Its application in the case of solutions containing varying amounts of bromine, insufficient for saturation, leads to results which appear to substantiate the formation of KBr_3, along with smaller quantities of a more complex compound.

5. A simple means has been devised of determining the quantity of a volatile substance present in a system containing various substances in equilibrium, where estimation by chemical means is not possible. It has the great advantage over other methods which have been devised, of avoiding the presence of a foreign substance, such as carbon disulphide, and by its simplicity reduces the chances of experimental error to a minimum.

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

207. van der Waals, J. D. — *„Eigenschappen der kritische lijn (plooipuntslijn) aan de zijde der componenten.“* (Eigenschaften der kritischen Kurve [Faltenpunktskurve] an der Seite der Komponenten.) Versl. Kon. Ak. Amsterdam, XIV, p. 230—240; Engl. Übers., VIII, p. 280—289, 1905.

208. Derselbe. — *„De eigenschappen der doorsneden van het saturatievlak van een binair mengsel aan den kant der componenten.“* (Die Eigenschaften der Durchschnitte der p, T, x-Fläche eines binären Gemisches an der Seite der Komponenten.) Ibid., p. 240—249 und 280 bis 289, 1905.

209. Derselbe. — *„De exacte getallenwaarden voor de eigenschappen der plooipuntslijn aan de zijde der componenten.* (Die genauen numerischen Werte für die Eigenschaften der Faltenpunktskurve an der Seite der Komponenten.) Ibid., p. 249—258 und 289—298, 1905.

Versuche von Centnerszwer und von Smits haben Betrachtungen von van't Hoff und von van Laar veranlasst über die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur. Dabei ist ganz übersehen, dass Verf. schon vor mehr als zehn Jahren die Eigenschaften der Faltenpunktskurve festgestellt hat, wobei auch Anfang und Ende dieser Kurve berücksichtigt wurden. Verf. prüft jetzt die damals gegebenen Gleichungen, abgeleitet unter Annahme der Konstanz von b an Versuchen von Keesom über Gemische von Sauerstoff und Kohlensäure und findet eine ziemlich gute Bestätigung. Er leitet dann nochmals die Gleichung ab, wobei sich herausstellt, dass sie für abnormale Stoffe nur unter Reserve anwendbar ist. Dann zieht Verf. auch die Änderung des kritischen Druckes mit der Temperatur für $x = 0$ in Betracht. Um diese zu berechnen, ist die Kenntnis der Grösse

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T$$

nötig. Berechnet man nun aber diese auf verschiedene Weise aus Keesoms Resultaten, so zeigen die erhaltenen Werte freilich nicht unerhebliche Unterschiede, aber hierin kommen alle überein, dass sie fast das Doppelte des Wertes erreichen, den man erhält mittelst Rechnung aus der Zustandsgleichung mit konstantem b. Verf. zeigt dann, weshalb die Inkonstanz von b, die auf die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur ziemlich geringen Einfluss zeigte, sich hier so bemerklich macht. Es ist derselbe Grund, weshalb

$$\left[\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)\right]_{kr}$$

mit b konstant 4 ergibt, während das Experiment dafür 7 liefert. Daraus erhellt jedoch, dass auch die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur

sich exakt nur berechnen lässt, wenn die Inkonstanz von b in Betracht gezogen wird. Es hat nun den Anschein, als ob dadurch die Lösung der Frage verschoben werden müsste, bis b als Funktion von v bekannt sei. In der dritten der genannten Mitteilungen zeigt Verf., dass dies nicht der Fall ist. Die Erfahrung hat gezeigt, dass für fast alle normalen Stoffe im kritischen Punkt sehr nahe die folgenden Gleichungen gelten:

$$f = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 7 \qquad k = \frac{MRT}{pv} = \frac{15}{4}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen und der Zustandsgleichung kann man v, p, T für den kritischen Punkt in a, b, f, k ausdrücken und umgekehrt auch a und b in p, T, f, k. Diese Formeln treten dann an die Stelle der bekannten Formeln aus der van der Waalsschen Theorie. So erhält man z. B.

$$V_{kr} = \frac{28}{13}\,b \text{ statt } V_{kr} = 3b.$$

Die andern Gleichungen weichen sehr viel weniger ab. Natürlich ist b, da diese Grösse jetzt veränderlich gedacht wird, hier für ein bestimmtes Volum, und zwar das kritische zu nehmen. Aus den Gleichungen für

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) = 0 \text{ und } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right) = 0,$$

die auch jetzt im kritischen Zustand gelten, ergibt sich der Wert von

$$\left(\frac{db}{dv}\right) \text{ und } \left(\frac{d^2 b}{dv^2}\right)$$

dort. In den so erhaltenen Grössen lassen sich dann leicht die Grössen ausdrücken, die in der soeben besprochenen Abhandlung dazu dienten, die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes zu berechnen. So erhält man also Werte für die gesuchten Grössen, in denen der Inkonstanz von b Rechnung getragen ist. Über die Übereinstimmung dieser Werte mit den von Keesom experimentell erhaltenen lässt sich nicht viel sagen, da die Werte natürlich gelten für den Grenzfall $x = 0$, während Keesom seine Messungen an Gemischen von $x = 0{,}1047$ und $x = 0{,}1995$ vornahm.

Die zweite der genannten Abhandlungen enthält hauptsächlich den Beweis von Hilfssätzen für die beiden andern. Von dem sonstigen Inhalt sei nur erwähnt, dass die Untersuchung der p, x-Durchschnitte der p, T, x-Fläche ergibt, dass bei der kritischen Temperatur einer Komponenten die Kurven, die den Druck als Funktion von x_1 und x_2 geben, sich berühren. Der p, x-Durchschnitt hat also hier einen Wendepunkt. Die Kurve, die den Druck des „konstanten Gemisches" angibt, liegt immer zwischen diesen beiden, muss also in diesem Fall mit ihnen eine gemeinschaftliche Tangente haben.

Ph. Kohnstamm.

210. Levin, M. und **Tammann,** G. — *„Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XVI. Über Mangan-Eisenlegierungen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 136—144, 1905.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes der Mangan-Eisenlegierungen wurde dadurch erschwert, dass Mangan bei hohen Temperaturen Porzellan sehr stark angreift, und sich mit Stickstoff zu Nitrid vereinigt. Nach Möglichkeit wurden beide Fehlerquellen vermieden. Mangan und Eisen liefern keine Verbindung, sondern eine lückenlose Reihe von Mischkristallen; demnach beobachtet man bei allen Legierungen Schmelzintervalle. Der Schmelzpunkt des Mangans wurde zu 1247° gefunden; von hier aus er-

hebt sich der Schmelzpunkt der Legierungen in einer zur Konzentrationsachse konvexen Kurve bis zum Schmelzpunkt des reinen Eisens (1550°). Beim langsamen Abkühlen der Schmelzen findet einheitliche Erstarrung statt; beim schnellen Abkühlen dagegen bilden sich zwei Strukturelemente, indem sich zuerst eisenreichere Kristalle abscheiden, die sich mit dem manganreicheren Rest nicht ins Gleichgewicht setzen können. Die gefundene Kurve entspricht demnach nicht den Gleichgewichten, entfernt sich aber nicht weit davon.

Bei einigen eisenreichen Legierungen wurden die Temperaturen des Verschwindens und Wiederauftretens des Magnetismus bestimmt.

Koppel.

211. Guertler, W. und **Tammann**, G. — „*Über die Verbindungen des Eisens mit Silicium.*" (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorg. Chem. der Universität Göttingen, XVII.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 163—179. 1905.

Die wenig sicheren Angaben über Eisen-Siliciumverbindungen machten die Bestimmung des Schmelzdiagrammes von Fe-Si-Legierungen erforderlich; erschwert wurde diese durch Abbrand und Zerstörung der Porzellangefässe bei hohen Temperaturen durch siliciumreiche Legierungen. Überall wurden Abkühlungs- und Erwärmungskurven aufgenommen; die Temperaturen sind an die Skala des Luftthermometers angeschlossen. Die polymorphen Umwandlungen des Eisens haben allerdings noch keine Berücksichtigung gefunden.

Eisen und Silicium bilden die Verbindungen Fe_2Si und FeSi miteinander, von denen die erstere dem Eisen, die letztere dem Silicium in ihren Eigenschaften näher steht. Mit Eisen bildet Fe_2Si Mischkristalle, die sich aus allen Schmelzen von weniger als 33,3 Atomproz. Si ausscheiden. Das Schmelzintervall hat bei etwa 15 Atomproz. Si ein Maximum; bei ca. 30 Atomproz. ist es wieder verschwunden. Fe_2Si (Smp. ca. 1251°) ist also das Endglied einer Reihe von Mischkristallen. Aus Schmelzen mit 33,3 bis 34,7 Atomproz. Si (1235°) scheidet sich reines Fe_2Si aus. Sodann folgt aus siliciumreicheren Schmelzen die Abscheidung von FeSi. Die Schmelzkurve steigt dabei vom eutektischen Punkte $Fe_2Si + FeSi$ bei 1235° bis zum Schmelzpunkt von FeSi bei 1443° und sinkt sodann bis zum eutektischen Punkt FeSi + Si bei ca. 76 Atomproz. Si und ca. 1245°. Aus Schmelzen mit mehr als 76 Atomproz. Si scheidet sich reines Silicium aus, wobei die Schmelzkurve bis zu dessen Schmelzpunkt 1425° steigt. Die Existenz der beiden Verbindungen und der Mischkristalle wurde durch die Untersuchung des Kleingefüges durchaus bestätigt.

Mit steigendem Siliciumgehalt nimmt der Magnetismus der Legierungen stark ab, so dass oberhalb 50 Atomproz. Si kein Magnetismus mehr nachweisbar ist. Die Umwandlung von α-Eisen ist β-Eisen (760°), wird durch Gegenwart des Silicium nicht erheblich verändert. Koppel.

212. Marino, L. — „*Sulla condizione di esistenza dei sali doppi $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 8\ H_2O$ und $Al_2(SO_4) \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8\ H_2O$. Loco correlazione lo i corrispondenti solfati delle terre rare.*" (Über die Existenzbedingungen der Doppelsalze $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 \cdot 8\ H_2O$ und $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 8\ H_2O$ und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Sulfaten der seltenen Erden.) Gazz. chim., XXXV, II, p. 341—364. 1905.

Verf. beabsichtigte die Doppelsulfate der seltenen Erden und der Sesquioxyde zu vergleichen, hat aber infolge des Erscheinens der Arbeit

von Brauner und Piček (ZS. f. anorg. Chem., 38, 322, 1904) diese Arbeit aufgegeben.

Er gibt kurz die Resultate seiner Untersuchungen über diese Verbindungen, welche zu dem Ergebnis geführt haben, dass die Doppelsulfate der Alkalisulfate mit den Sulfaten der seltenen Erden und der Gruppe Al, Gl, In, Tl die beiden Haupttypen

$$R_2^{III}(SO_4)\,3\,M_2SO_4 \text{ und } R_2^{III}(SO_4)_3M_2SO_4\,8\,H_2O$$

aufweisen.

Ausführliche Untersuchungen haben die Doppelsulfate des Aluminiums erfahren. Es wurde die Löslichkeit des Kaliumalauns zwischen 0—88° bestimmt und auch Löslichkeitsbestimmungen bei Gegenwart von

$$Al_2(SO_4)_3\,18\,H_2O \text{ oder } K_2SO_4$$

als Bodenkörper ausgeführt. Bei Überschuss an Wasser ist stets Alaun in in der festen Phase vorhanden.

Aus übersättigten Lösungen, welche bis 24 Mol H_2O enthalten, kann sich Alaun (mit 24 H_2O) abscheiden, aus konzentrierteren wird auch ein wenig beständiges Hydrat mit 14 H_2O erhalten, wie aus den Löslichkeitskurven hervorgeht. Bringt man einen Kristallkeim von

$$Tl_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4\,8\,H_2O$$

in die Lösung, so wird die Bildung des Hydrats mit 14 H_2O begünstigt.

Aus geschmolzenem Alaun scheiden sich bei steigender Konzentration schöne Kristalle der 8 Hydrate

$$Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 \text{ (resp. } (NH_4)_2SO_4)\,8\,H_2O$$

ab. Die gesättigte Lösung besitzt bei 95° resp. 98° den Druck einer Atmosphäre. An trockener Luft beständig gehen die 8 Hydrate in feuchter unter Wasseraufnahme wieder in Alaune mit 24 H_2O über.

Zur Bestimmung des Aluminiums diente die folgende volumetrische Methode: Die Lösungen wurden mit einer bekannten Menge überschüssiger Na_2HPO_4-Lösung unter Zusatz von Natriumazetat versetzt, wodurch Al als $AlPO_4$ ausfiel. Es wurde auf 100 ccm aufgefüllt und in 50 ccm der durch ein trockenes Filter filtrierten Lösung das überschüssige Phosphat mit Uranylazetat titriert. Der Endpunkt der Reaktion liess sich durch die Tüpfelreaktion mit $K_4Fe(CN)_6$ feststellen. H. Grossmann.

213. Novak, Franz. — *„Physikalisch-chemische Studien über Kadmiumlegierungen des bleihaltigen Zinks."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 421 bis 445, 1905.

Die Arbeit erstreckte sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des bleihaltigen Zinks und seiner Kadmiumlegierungen gegen verdünnte Salzsäure und Salpetersäure bei verschiedenen Versuchsbedingungen, ferner auf den Einfluss des Kadmiums auf die Änderung der kristallinischen Struktur, die das Zink beim Walzen und nachträglichen Erhitzen (Rekristallisationserscheinungen) erleidet, sowie auf den Einfluss des Kadmiums auf die Härte, Sprödigkeit, Zug- und Biegungsfestigkeit des bleihaltigen Zinks.

Es ergaben sich dabei folgende Resultate:

1. Die Vermehrung des Kadmiumgehalts in bei 120° gewalztem bleihaltigem Zink bewirkt eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salzsäure und eine Verlängerung der Induktionszeit.
2. Der Kadmiumgehalt in bei 120° gewalztem bleihaltigem Zink

bedingt die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure.

3. Durch Erhitzen auf 270° rekristallisiertes Zinkblech, sowie Kadmiumlegierungen davon zeigen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten, beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure, als dieselben Metallproben, wenn sie bei 120° gewalzt wurden.
4. Die Änderung des Bleigehaltes im Raffinadezink von $^1/_2$ % bis 2% (innerhalb der Grenzen der festen Lösung) übt keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure.
5. Die gesättigte feste Lösung von Zink in Blei hat eine viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure als die gesättigte feste Lösung von Blei in Zink.

Die theoretische Erklärung der in 1—5 enthaltenen Sätze wurde auf der Theorie der elektrischen Lokalströme basiert.

6. Geringer Zusatz von Kadmium ($^1/_4$%) zum Zink bewirkt, dass dieses nach dem Walzen und starkem Erhitzen eine feinkörnigere Struktur bei der Rekristallisation annimmt als das kadmiumfreie Zink.
7. Enthält das Zink $^1/_4$% Kadmium, so ist ferner seine Härte und Zugfestigkeit erhöht, dagegen seine Sprödigkeit vermindert: ein höherer Gehalt an Kadmium (über 0,5%) macht aber das Zink weicher, spröder und weniger fest, als das ursprüngliche Material war, und beeinflusst daher die Qualität des Zinks ungünstig.

Autoreferat.

214. Aten, A. H. W. — „*Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 386—398, 1905.

Die Neubestimmung der bereits von Pélabon (Journ. chim. phys., 2, 320, 1904) untersuchten Schmelzlinie der Wismut Schwefelgemische führte zu folgenden Zahlen:

Zusammensetzung in Atomproz. Schwefel	Anfang der Erstarrung	Ende der Erstarrung
0.0	277	277
0.9	318	271
4.2	452	272
17.2	535	263
28.8	602	267
40.7	656	270
46.9	702	—
52.4	760	—

Die entsprechende Kurve gehört dem Bi_2S_3 an; für die Existenz von BiS (Pélabon) sind keine Andeutungen zu finden, auch nicht im Kleingefüge. Zu höheren Schwefelgehalten als angegeben, liess sich die Schmelzkurve nicht fortsetzen, weil die schwefelreicheren Mischungen beim Erhitzen bis zum Schmelzen zu sieden beginnen; es wird also die Schmelzkurve des Systemes von der Siedekurve geschnitten, so dass ein Teil beider Kurven fortfällt. Wie das Zustandsdiagramm sich hierbei gestaltet, wird durch mehrere Figuren erläutert, für die Fälle, dass die binäre Verbindung unzersetzt flüchtig ist oder sich beim Verdampfen und Schmelzen z. T. dissoziiert. Beim System Schwefel-Wismut findet Dissoziation von Bi_2S_3 statt; als Komplikation tritt noch hinzu, dass bei gewissen Konzentrationsverhältnissen

Sublimation erfolgt. Der Verf. erläutert das Zustandsdiagramm sowie das Verhalten verschiedener Gemische eingehend, doch sind diese Ausführungen nur an Hand der Figur verständlich zu machen. Koppel.

215. **Brown**, J. — *„Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumpermanganat in Gegenwart verschiedener anorganischer Salze.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 314 bis 330, 1905.

Fortsetzung der Arbeit aus ZS. f. anorg. Chem., Bd. 44, p. 145. Die Wirkungen der Chloride von Cr, Cd, Au, Pt bei der Oxydation von HCl durch $KMnO_4$ sind zum grossen Teil nicht katalytischer Natur, wie Wagner annahm (Habilitationsschrift, Leipzig, 1898), sondern meist auf ganz andere Reaktionen zurückzuführen, ebenso wie beim Eisen.

Koppel.

216. **Herold**, J. — *„Über die Kaustifikation des Kaliumsulfats.“* Dissert. München, 1905, 44 p.; auch ZS. f. Elektrochem., 11, p. 417—430, 1905.

Der Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, die Kaustifikation der Alkalisulfate durch Kalk theoretisch und experimentell zu durchforschen.

Für die Reaktion

$$\underset{\text{fest}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{gelöst}}{SO_4''} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{CaSO_4} + \underset{\text{gelöst}}{2OH'}$$

lässt sich die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[OH']^2}{[SO_4'']}$$

aufstellen, die bei konzentrierteren Lösungen von K_2SO_4, in denen sich Syngenit bildet, die Gestalt

$$\underset{\text{fest}}{Ca(OH)_2} + 2SO_4'' + 2K' = \underset{\text{fest}}{K_2Ca(SO_4)_2} + 2OH',\ K' = \frac{[OH']}{[SO_4'']^2}$$

annimmt.

Die Konstanten liessen sich aus den Löslichkeiten des Gipses und des $Ca(OH)_2$ berechnen, da beide als Bodenkörper vorhanden sind.

Während die Löslichkeiten der Kalziumsulfate aus den Bestimmungen von van't Hoff (ZS. f. phys. Chem., 45, 257, 1903) zu entnehmen sind, so ergibt eine Extrapolation mittelst der Reaktionsisochore für $Ca(OH)_2$ recht unsichere Werte, was wohl auf die unzulängliche Kenntnis des Dissoziationsgrades und auf eine unregelmässige Löslichkeitsabnahme des $Ca(OH)_2$ bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist. Vom Verf. wurden folgende Zahlen (Mittel mehrerer Bestimmungen) gefunden:

	120°	150°	190°
g CaO im Liter . .	0,305	0,169	0,084
berechnet	0,538	0,458	0,398

(aus den Bestimmungen von d'Aselme für 20° und 70° Bull. soc. chim. (3), 29, 936, 1903).

Diese Löslichkeitsbestimmungen wie auch die folgenden Kaustifikationsversuche bei 190° und 150° wurden so ausgeführt, dass die betr. Verbindungen in einem Stahlzylinder eingeschlossen mehrere Stunden im Thermostaten erhitzt wurden.

Die Bestimmungen bei 0°, 20°, 70° konnten in einfachen Probierröhrchen ausgeführt werden. Ausgegangen wurde abwechselnd von einer K_2SO_4 resp. KOH-Lösung.

Die gefundenen K-Werte sind folgende (im Auszug):

0° C			20°			70°			150°			190°		
Millimol OH	Millimol SO_4	K	Millimol OH	Millimol SO_4	K	Millimol OH	Millimol SO_4	K	Millimol OH	Millimol SO_4	K	Millimol OH	Millimol SO_4	K
67	80	0,150	63	85	0,113	54	70	0,041	55	60	0,045	46	40	0,053
80	44	0,146	80	60	0,107	59	90	0,038	66	90	0,048	65	80	0,053
90	55	0,147				66	130	0,034	77	130	0,045	73	100	0,058
100	70	0,148	104	100	0,101	70	170	0,028	85	170	0,042	84	140	0,058
125	123	0,125	118	152	0,093	74	225	0,022	94	370	0,027	95	220	0,041

$$K = \frac{[OH']^2}{[SO_4'']}$$

nimmt mit steigender Temperatur erst ab, dann wieder zu, bei etwa 70° liegt ein Minimum für K, bei dem also die Reaktionswärme $q = 0$ wird.

K fällt ferner etwas mit zunehmender Konzentration, es hängt dies wohl mit dem Umstand zusammen, dass zur Berechnung von K die Gesamt- und nicht die Ionenkonzentrationen eingesetzt werden.

Die Kurven für 0°, 20° und 70° zeigen einen Knick, wo Syngenit auftritt.

Weiter werden noch die theoretisch möglichen multiplen Punkte der aus $Ca(OH)_2$ und K_2SO_4 bestehenden Systeme besprochen.

Zum Schluss wird die technische Verwertbarkeit der Reaktion

$$Ca(OH)_2 + SO_4'' = CaSO_4 + 2OH'$$

erörtert.

Aus den ausgeführten Bestimmungen lässt sich ableiten, dass entgegen der bisherigen Meinung der Prozess bei niederer Temperatur durchzuführen ist. Besser als die Verdampfung der Laugen wird sich zum Einengen derselben das Ausfrieren eignen. D'Ans.

217. **Jordis**, Eduard. — „*Über die Fragestellung bei Erforschung der Kolloide.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 285—288, 1905.

Während man bei der Erforschung der Kolloide sich recht eingehend mit der Frage „wie verhalten sich die Kolloide?" und „wie stellt man Kolloide her?" beschäftigt hat, vermag man heute die Frage: „Wie entsteht ein Kolloid?" oder gar „was ist ein Kolloid?" überhaupt nicht zu beantworten. Verf., der hauptsächlich die anorganischen Hydrosole im Auge hat, weist darauf hin, dass man die Kolloide nicht nur physikalisch, sondern vielmehr mit dem ganzen Erfahrungsschatz der gewöhnlichen Chemie untersuchen muss. Zwischen den Reaktionen, die zur Gelbildung führen und die auf einfacher Neutralisation, auf doppeltem chemischen Umsatz oder dergleichen beruhen und den analogen, die sich in gewöhnlichen Lösungen abspielen, ist gar kein Unterschied, so dass Verf. deshalb von „chemischen kolloidalen Verbindungen" sprechen will. Auch über den Anteil der Verunreinigungen als vielleicht wesentlicher, konstitutiver Bestandteile muss man sich Klarheit verschaffen. Man wird bei geeigneter Fragestellung noch eine eingehendere Kenntnis des kolloidalen Zustandes erhalten.

Erlangen, Chem. Univ.-Laborat. H. Aron.

218. Jordis, Eduard. — *„Zur Theorie der Kolloide.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 288—290, 1905.

219. Bechhold, H. — *„Zur Theorie der Kolloide. Eine Erwiderung an Herrn Dr. Jordis.“* Ebenda, Bd. XI, p. 339—340.

220. Jordis, Eduard. — *„Zur Diskussion mit Herrn H. Bechhold.“* Ebenda, Bd. XI, p. 482—484.

221. Bechhold, H. — *„Schlusswort an Herrn Dr. Jordis.“* Ebenda, Bd. XI, p. 484, 1905.

Prioritätsstreit über die Bedeutung und die Rolle der Solbildner und Diskussion über die Natur der Membranen, die B. wenigstens z. T. als „Molekularfilter“ betrachtet, während J. ihre Eigenschaften auf auswählende Löslichkeit zurückführt. Beide Forscher stimmen darin überein, dass man die chemische Seite der Kolloide berücksichtigen muss, dass eben die Träger jenes physikalischen (kolloidalen) Zustandes die allerverschiedensten chemischen Eigenschaften besitzen und chemische Reaktionen eingehen. Besonders auch für die organischen Kolloide betont B. diese Auffassung.

H. Aron.

222. Henri, Victor. — *„Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen der Enzyme, der Toxine und Antitoxine und der Agglutinine.“* ZS. f. physikal. Chem., Bd. 51, p. 19—32.

Nach einer Kritik der Arbeiten von Barendrecht, Visser und Herzog, deren Hypothesen Verf. verwirft, gibt Verf. einige vorläufige theoretische Betrachtungen über die Wirkung der Enzyme. Hierbei betont Verf. vor allem den kolloidalen Charakter der Enzyme, die wie auch die Toxine, Antitoxine und Agglutinine zu den stabilen Kolloiden gehören. Es ist vor allem zu bedenken, dass, wenn zu einer kolloidalen Lösung ein löslicher Körper gegeben wird, er sich zwischen Kolloidphase und Wasserphase verteilt. Von dem im Kolloid enthaltenen Anteil ist aber wiederum ein Teil nur reversibel gebunden, ein Teil irreversibel adsorbiert. Dieser nach Menge und Art des Enzyms etc. variierende Anteil darf nicht mit in Rechnung gesetzt werden, wenn die Verteilung zwischen Kolloid und Lösung diskutiert wird.

Eine Enzymwirkung lässt sich in drei Hauptbestandteile einteilen:

1. das Verteilungsgesetz zwischen dem Kolloid und der Lösung;
2. die Geschwindigkeit, mit der sich diese Verteilung einstellt;
3. die Reaktionsgeschwindigkeit selbst.

Hierzu kommt noch der Einfluss anderer Körper (unter denen auch die Reaktionsprodukte stehen) auf diese drei Vorgänge.

Laborat. de physiol. Sorbonne, Paris. H. Aron.

Thermochemie.

223. Richards, Theodore W., **Henderson,** L. J. and **Forbes,** G. S. — *„The Elimination of Thermometric Lag and Accidental Loss of Heat in Calorimetry.“* Proc. Am. Acad., 41, p. 3, 1905; ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 551—568, 1905.

1. A modification of one of the devices used by Richards and Lamb, permitting more careful regulation of the speed of reaction, is described. Two liquids to be mixed are separated by only a thin dividing wall until equal in temperature, and then the wall is opened and the liquids are stirred together.
2. It is shown that the lag of the thermometer behind the temperature of even a slightly cooling or warming environment causes

an appreciable error in estimating the temperature of the environment.

3. It is further shown that this lag may be easily determined and a suitable correction applied by a simple graphic method.
4. A new method for entirely obviating this and all other corrections for cooling in calorimetric work is shown to consist in systematically altering the temperature of the environment at the same rate and to the same degree as that of the calorimeter proper, by mixing the proper amount of acid and alkali in an outside jacket.
5. This method is shown in several series of experiments to give a more constant result than the old method of calculation.
6. It is shown, moreover, to give essentially the same value for an adiabatic rise of temperature as that afforded by the old method when the latter is further corrected graphically for the lag of the thermometer.
7. Therefore it appears probable that the true result of a calorimetric experiment can be attained only with the help of one or the other of these methods, or some such method as that suggested by Richards and Lamb. Authors.

224. Vaillant, P. — *„Sur la chaleur spécifique des solutions de sulfate de cuivre.“* C. R., t. 141, p. 658—660, 1905.

La méthode employée est celle de Joule; la spirale métallique traversée par le courant est remplacée par le filament d'une lampe a incandescence.

Les résultats obtenus sont les suivants:

Nombre d'équivalent-gramme par litre	Chaleur spécifique	Chaleur spécifique de $CuSO_4$, $5H_2O$
0,7856	0,9325	0,1406
1,3425	0,8893	0,2554
1,6499	0,8709	0,2765
2,0113	0,8478	0,2876
2,3510	0,8288	0,3000
2,7213	0,8094	0,2796

Si on calcule la chaleur spécifique de la molécule $CuSO_4$ en considerant la chaleur absorbée par la solution comme somme des quantites absorbées par le solvant et le corps dissous, en arrive a des valeurs négatives. Il n'en est plus de même si on suppose le sulfate dissous à l'état de molécules $CuSO_4$, $5H_2O$; dans ce cas on obtient pour la chaleur spécifique rapportée à cette molécule les résultats contenus dans la troisième colonne du tableau.

Les variations observées peuvent s'expliquer par une triple influence:

a) l'augmentation du volume moléculaire du corps dissous avec la dilution ce que diminue la chaleur spécifique;
b) la dissociation électrolytique qui libère l'eau d'hydratation et produit un effet de même sens que le précédent;
c) le passage du degré d'hydratation $5H_2O$ a un état inférieur ce qui tend a diminuer les valeurs aux fortes concentration.

C. Marie.

225. **Bernini**, A. — „*Sul calore specifico e sul calore latente di fusione del potassio e del sodio.*" (Über die specifische und die latente Schmelzwärme des Kaliums und Natriums.) Il nuovo Cimento, 10, Serie 5, Juli 1905, p. 5—13.

Mit einem passend eingerichteten Bunsenkalorimeter bestimmt der Verf. die Änderungen der spez. Wärme beim Ändern der Temperatur über Null für den festen und den flüssigen Zustand des Natriums und Kaliums und berechnet aus den erhaltenen Werten die latente Schmelzwärme beider Metalle. Diese werden unter Vaselinöl geschmolzen und in Fläschchen aus Thüringer Glas, dessen spezifische Wärme bestimmt wurde, eingeschlossen. Es ergibt sich, dass die spez. Wärme des benutzten Glases beim Steigen der Temperatur sehr rasch und in den untersuchten Intervallen proportional zu derselben zunimmt. Die spez. Wärme beider Alkalimetalle verhält sich analog und die Erhöhung derselben ist grösser für Natrium als für Kalium. Die latente Schmelzwärme ist

für K = 13,61 cal.
„ Na = 17,75 „

Bologna, Physik. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

Elektrochemie.

226. **Süss**, Josef Hans. — „*Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren.*" Mon. f. Chem., 26, p. 1331—1342, 1905.

In wässeriger Lösung bei 25° wurden folgende Affinitätskonstanten bestimmt: as-Resorzylsäure 0,0496, Nitroopiansäure 0,000291, 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure 0,0100, 3-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure 0,000130, Nitrohemipinsäure 2,1 (Konstante der zweiten Dissoziationsstufe 21×10^{-5}), Aminoterephtalsäure 0,0265, 3-Aminoterephtal-1-Methylestersäure 0,00552, N-Methylaminoterephtalsäure 0,030, Azetaminoterephtalsäure 0,098, 3-Azetaminoterephtal-1-Methylestersäure 0,07 ?, Azetylmethylaminoterephtalsäure $<$ 0,126, Homophtalsäure 0,0190, Homophtal-a-Methylestersäure 0,00434, Homophtal-b-Methylestersäure 0,00764, Homophtal-a-Äthylestersäure 0,0046, Homophtal-b-Äthylestersäure 0,00708 (die Konstanten der vier letzterwähnten Estersäuren deuten auf teilweise Umlagerung in eine schwach saure tautomere Nebenform hin), Benzol-1-Karbonsäureamid-2-Methylkarbonsäure 0,0050, Phenylazetamid-o-Karbonsäure 0,0089, Phtalonsäure 2,1?, Phtalonmethylestersäure 0,015, Phenylitakonsäure 0,0137.

Wegscheider.

227. **Wegscheider**, Rud. — „*Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren.*" Mon. f. Chem., 26, p. 1265—1276, 1905.

Zur Aufsuchung stöchiometrischer Beziehungen an den Affinitätskonstanten der Aminosäuren können die direkt aus Leitfähigkeitsmessungen folgenden Werte nur benutzt werden, wenn sie wirklich gut konstant sind; andernfalls sind die nach Walker berechneten Konstanten der „sauren" Dissoziation zu benutzen. Aber auch dann können die stöchiometrischen Beziehungen durch die Bildung innerer Salze oder durch Anlagerung von Wasser an die Aminogruppe verwischt sein. Aus dem Zutreffen der Ostwaldschen Faktorenregel ergibt sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese Störungen nicht in erheblichem Betrag auftreten; das ist bei einigen aromatischen Azetaminosäuren, sowie bei fetten α-Anilidosäuren der Fall. Bei den fetten α-Azetanilidosäuren ist das Faktorengesetz nur von der Propionsäure aufwärts annähernd gültig und auch da mit deutlichen

systematischen Abweichungen. Die Azetanilidoessigsäuren fügen sich dem Faktorengesetz nicht. Substituierte aromatische Aminosäuren geben für die Aminogruppe höhere Faktoren als die Aminobenzoesäuren, und zwar z. T. so hohe, dass die Aminogruppe als regativierender Substituent erscheint.

Autoreferat.

228. **Küster**, F. W. — *„Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide. III. Die periodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Polysulfide."* Mit 23 Figuren im Text. ZS. f. anorgan. Ch., 46, 113—143, 1905.

Elektrolysiert man eine Lösung eines sekundären Sulfides (Na_2S; K_2S; $(NH_4)_2S$ etc.). Zwischen Platinelektroden mit etwa 2 Volt Spannung, so stellen sich nach einiger Zeit ganz plötzlich Stromschwankungen ein. Das Ampèremeter zeigt plötzlich auftretenden und ebenso plötzlich wieder verschwindenden Abfall der Stromstärke an, während das Voltmeter ganz entsprechende, synchron verlaufende Anstiege der Badspannung erkennen lässt. Dem Auge aber zeigt sich im Moment des Stromnachlasses ein Schwefelüberzug auf der Anode, der in demselben Augenblicke verschwindet, wo die alte Stromstärke wieder einsetzt. Messungen zeigten, dass die Strom- und Spannungsschwankungen in der Tat nur auf den Übergangswiderstand der auftretenden und wieder verschwindenden Schwefelschicht zurückzuführen sind.

Bringt man nun die Stromstärkekurven selbsttätig durch einen geeigneten Apparat zur graphischen Darstellung, so erhält man sehr mannigfaltig gestaltete Kurven, die durch die ausserordentlich regelmässige Gestaltung der periodisch wiederkehrenden Kurvenelemente überraschen. Diese Kurvenelemente sind oft sehr einfach, oft aber auch kompliziert gestaltet. Sowohl die Kurvenelemente, wie auch die aus ihnen zusammengesetzten Kurven zeigen die grösste Mannigfaltigkeit der Ausbildung. Aber trotz der auf den ersten Blick geradezu verwirrend wirkenden Mannigfaltigkeit lassen sich doch einige Gesetzmässigkeiten im Bau der Kurven erkennen. Der stets wiederkehrende rechte Winkel am Anstieg der Kurven zeigt, dass der schwache Strom stets ganz plötzlich in den starken übergeht, während umgekehrt eine stets vorhandene starke Abrundung zeigt, dass das Stromminimum immer nur ganz allmählich erreicht wird.

Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass das Phänomen ebenso von der Beschaffenheit des Elektrolyten, als von der der Elektroden abhängig ist. Bezüglich des Elektrolyten üben dessen Zusammensetzung, Konzentration, Temperatur und Bewegungszustand grossen Einfluss aus. Die Elektroden wirken durch ihre Grösse, Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit in höchstem Grade modifizierend. Die Wirkung mehrerer Elektroden lässt sich durch Verbindung derselben in interessantester Weise kombinieren. Jedoch liefert die Kombinierung nicht ein komplizierteres, sondern im Gegenteil ein wesentlich vereinfachtes Kurvenbild.

Von grösstem Interesse ist nun die Frage nach dem Grunde der Periodizität der Erscheinung, da man doch den Eintritt eines Gleichgewichtes erwarten sollte. Periodische, rein chemische Erscheinungen sind nicht bekannt, doch sind solche denkbar, bei denen Verzögerungserscheinungen, wie Kristallisation mit Übersättigung platzgreifen. Die vorliegende Erscheinung wird dadurch periodisch, dass der durch Entladung der Sulfidionen frei werdende Schwefel nicht abgeschieden wird, sondern durch Bildung von Polysulfidionen aufgespeichert wird. Die Aufspeicherung wird dadurch abgebrochen und der aufgespeicherte Schwefel wird plötzlich dadurch frei, dass die Polysulfidionen entladen werden. Die sich ab-

scheidende Schwefelschicht unterbricht die Elektrolyse, damit die Schwefelabscheidung. Die schützende Schwefelschicht wird von herandiffundierenden Sulfidionen gelöst, indem der wiedereinsetzende Strom die Diffusion unterstützt, und so beginnt das Spiel von neuem. Eine gewisse Ähnlichkeit mit diesen Erscheinungen haben in der Natur zu beobachtende periodische Erscheinungen, z. B. die durch schädliche Insekten hervorgerufenen Kalamitäten. Autoreferat.

229. v. Ulpiani, C. und **Rodano**, G. A. — *„Elettrosintesi nel gruppo dei ciano-derivati.“* (Elektrosynthesen bei Cyanderivaten). Gazz. chim., XXXV, II, p. 365—369, 1905. S. Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, I, p. 110—114, 1905. Vgl. Phys.-chem. Centralbl., II, No. 764.

H. Grossmann.

230. Flora, Ch. P. — *„Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums in Lösungen von Kadmiumsulfat.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 1—12, 1905.

231. Flora, Ch. P. — *„Die Anwendung der rotierenden Kathode zur Bestimmung des Kadmiums aus seinen Chloridlösungen.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 13—19, 1905.

232. Flora, Ch. P. — *„Zusatzbemerkung über die Bestimmung des Kadmiums mit der rotierenden Kathode und Zusammenfassung der Ergebnisse.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 20—22, 1905.

Aus einer Kadmiumsulfatlösung kann das Metall auf der rotierenden Kathode quantitativ mit Sicherheit gefällt werden nach Zusatz von H_2SO_4, Natriumacetat und Essigsäure, Kaliumcyanid, Harnstoff, Formaldehyd oder Acetaldehyd und ebenso aus Lösungen mit Ortho- oder Pyrophosphaten Weinsäure und Ameisensäure. Die genauen Versuchsbedingungen wurden für alle diese Fälle ermittelt. Bei Anwendung von $CdCl_2$ arbeitet man am zweckmässigsten in Lösungen mit KCN, H_2SO_4 oder Pyrophosphat; anderenfalls sind die Stromstärken usw. sehr sorgfältig zu regulieren, damit gute Metallfällung stattfindet. Aus zahlreichen Lösungen ist überhaupt keine quantitative Abscheidung möglich. Ähnliches gilt für Kadmiumnitrat, aus dem sich das Metall am besten in Gegenwart von KCN abscheidet.

Koppel.

Photochemie einschl. Photographie.

233. Ciamician, G. und **Silber**, P. — *„Azioni chimiche della luce. Nota VIII.“* (Chemiche Reaktionen des Lichtes. 8. Mitteilung.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, II, p. 375—384, 1905.

Nitrobenzol reagiert mit Alkoholen der Fettreihen, teilweise unter Bildung von Anilin. Am geringsten ist die Einwirkung des Methylalkohols. Mit Äthylalkohol bildet sich als Nebenprodukt p-Amidophenol und Chinaldin, Propylalkohol liefert α-, β-Äthylmethylchinolin $C_{12}H_{15}N$, Isoamyalkohol α-, β-Isobutylisopropylchinolin $C_{16}H_{21}N$. Diese hochmolekularen Basen wurden mit Hilfe der schwerlöslichen Chloroplatinate von dem Anilin getrennt und durch ihre Siedepunkte etc. identifiziert. Von den aromatischen Aldehyden vermag ausser dem Benzaldehyd nur noch der Anisaldehyd

$$C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot COH \text{ mit } C_6H_5 \cdot NO_2$$

zu reagieren.

Unter den Kondensationsprodukten wurden sicher nachgewiesen:

Anissäure $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot COOH$,

Dianisphenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot N(O \cdot COC_6H_4 \cdot OCH_3)(CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)$,

Anisanilid $C_6H_5NH(CO \cdot C_6H_4OCH_3)$.
Azoxybenzol und Azobenzol.

Vanillin, Piperonyl, Salizyl und Zimtaldehyd gaben mit Nitrobenzol nur die entsprechenden Säuren. H. Grossmann.

234. Hertzsprung, Ejnar. — *„Berechnungen zur Sonnenstrahlung."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 173—181, 1905.

Aus den von Abbot (Smiths. Misc. Coll., 45, 74, 1903) mitgeteilten Werten für die Energieverteilung im Sonnenspektrum ausserhalb der Atmosphäre berechnet der Verf. die $\frac{c_2}{T}$-Konstante der Planckschen Formel zu 2,3, was einer Photosphärentemperatur von 6340° absolut entspräche. Daraus ergibt sich die Solarkonstante 2,64 g-cal./cm² min., während Langley (Phil. Mag., 8, 86, 1904) als Mittelwert aus 25 Beobachtungen 2,1 angibt, entsprechend der $\frac{c_2}{T}$-Konstante 2,44. Unter Zuhilfenahme der Untersuchungen von Very über die Absorption in der Sonnenatmosphäre (Astrophys. J., 14, 73, 1902) findet der Verf. für die innere Oberfläche der Sonne den $\frac{c_2}{T}$-Wert 1,3, während nach der Langleyschen Solarkonstante 1,7 zu erwarten wäre. Jedenfalls dürfte die innere Oberfläche eine Temperatur von ca. 10000° absolut besitzen.

Verf. diskutiert ferner die Frage nach der Stärke des Sonnenlichtes. Auf Grund der Messungen von Else Köttgen und von Kn. Ångström berechnet er die $\frac{c_2}{T}$-Konstante für das sichtbare Spektrum der Hefnerlampe zu 7,5; durch Kombination der Energiekurven für das Sonnen- bezw. das Hefnerspektrum mit den Helligkeitsfaktoren für die einzelnen Wellenlängen und Vergleichung der daraus konstruierten Helligkeitsflächen folgt für die exterrestrische Beleuchtungsstärke des Sonnenlichtes der Wert 150000 Meterhefnerkerzen; für die Zenithsonne bezw. für die Sonne von 30° Höhe an der Erdoberfläche folgen die Werte 100000 bezw. 65—70000 M.H.K.

Legt man den von Lummer und Pringsheim angegebenen Helligkeitswert 6,35 H.K. für 1 cm² des absolut schwarzen Körpers von 1708° absolut analogen Berechnungen zugrunde, so findet man für die exterrestre Beleuchtungsstärke des Sonnenlichtes den von obigem Resultat völlig abweichenden Wert 270000 M.H.K. (Vgl. dazu Ch. Fabry, C. R. de l'Ass. Franç. de Sc.-Congrès d'Angers, 1903, 255; Karl Schaum, ZS. f. wissensch. Photogr., II, 389, 1904.) K. Schaum.

235. Schaum, Karl. — *„Über die spektrale Helligkeitsverteilung und über das Purkinjesche Phänomen."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 272—280, 1905.

Die Form der „isenergetischen Helligkeitskurven" und die Lage des Maximums sind bekanntlich von der Intensität der Energie in hohem Grade abhängig. Will man Helligkeiten von Lichtquellen durch Kombination der Energiekurven mit den Helligkeitsfaktoren ermitteln, so müssen die Faktoren der entsprechenden Intensitätsstufe — nicht aber, was öfter geschehen ist, die für eine fremde Stufe oder gar für die Reizschwelle gültigen — herangezogen werden. Die Formänderung und Maximumverschiebung, welche die Ursache des sogenannten Purkinjeschen Phänomens sind, will

Verf. darauf zurückführen, dass die Helligkeitskurve einer bestimmten Stufe durch Summation der entsprechenden Stäbchen- und Zapfenkurve entsteht.

In einem sehr lichtschwachen Spektrum liegt das Helligkeitsmaximum in dem noch farblos (also nur auf die Stäbchen wirkenden) grünen Gebiet, der stärkste Farbreiz (auf die Zapfen) aber im Rot, und zwar an derjenigen Stelle, an der sich bei sehr hohen Intensitätsstufen (bei denen die Helligkeitsempfindung vornehmlich durch die Zapfen bewirkt wird) das Helligkeitsmaximum befindet. Das steht in Übereinstimmung mit der Vermutung des Verf. Es werden noch die Glüherscheinungen näher diskutiert, wobei darauf hingewiesen wird, dass ein Körper keineswegs unbedingt zuerst rotglühend werden muss.

Verf. berichtigt ferner einen Irrtum in seiner früheren (ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, 389, 1904) Berechnung über die Flächenhelle des absolut schwarzen Körpers bei sehr hohen Temperaturen, sowie über die Temperatur der Photosphäre (vgl. Ejnar Hertzsprung, Ref. No. 234).

Marburg, Universität. (Eing. 8. Dezember 1905.)

Autoreferat.

236. Lilienfeld, J. E. — *„Über eine allgemeine und hervorragend empfindliche Methode zur spektralen qualitativen Elementaranalyse von Gasgemischen.“* Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 931—942, 1905. (S. a. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss., Berlin, 28. Juli 1904, sowie Berliner Dissertation.)

Die Unempfindlichkeit der spektralanalytischen Untersuchungsmethode bei Gasgemischen, die in der Geislerröhre in der gewöhnlichen Weise durch Entladungen des Induktoriums zum Leuchten gebracht werden, veranlasst den Verf., eine Entladungsform aufzusuchen, welche die einzelnen Komponenten des Gemisches mit möglichst gleichmässiger Empfindlichkeit erkennen lässt. Der bedeutende Widerstand eines Spektralrohres, das an zwei Punkten des Sekundärkreises angelegt ist, verhindert das Entstehen intensiver elektrischer Schwingungen. Grosse Stromintensitäten bei möglichst grossen und schnell schwingenden Potentialdifferenzen der Elektroden erhöhen indessen die Reaktionsempfindlichkeit der einzelnen Komponenten, wie Verf. beobachtete. Diesen Bedingungen wurde entsprochen, wenn die Spektralröhre parallel der Selbstinduktion eines aus Kapazitäten, einer Funkenstrecke und einer Selbstinduktion bestehenden Schwingungskreises geschaltet wurde. Man hat dadurch den weiteren Vorzug, Röhren mit Aussenelektroden benutzen zu können, so dass gleichzeitig die unkontrollierbaren Einflüsse der Innenelektroden auf Zusammensetzung und Druck des Gases eliminiert werden.

Dass diese Schaltungsweise hervorragendes leistet, geht daraus hervor, dass Verf. in dem Spektrum der Luft, welche 0,933 Volumprozente Argon enthält, alle Argonlinien nachweisen konnte, während nach Beobachtungen von Collie und Ramsay Argon, mit Stickstoff gemischt, erst bei Anwesenheit von 37 Prozent Ar sichtbar wird.

Eine theoretische Erörterung der Frage, weshalb bei der Glimmentladung durch ein Gemisch zweier Gase die Anwesenheit des einen Gases die Lichtemission des anderen zurückdrängen kann, bildet den Schluss der Mitteilung. Rudolf Schmidt.

237. Lumière, A. und L. und **Seyewetz,** A. — *„Über die Zusammensetzung der Silberbilder, welche mit verschiedenen Metallsalzen getont sind.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 230—234, 1905.

Die Verff. beschreiben Methode und Ergebnisse der Analyse der Einwirkungsprodukte von Kaliumferricyanid, Uran- und Kupfertonbad auf das fein verteilte Silber der Silberbilder. K. Schaum.

238. **Lumière**, A. und L. und **Seyewetz**, A. — *„Über eine neue Tonung mit Blei und Kobalt.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 203—206, 1905.

Durch Behandeln von Silberbildern mit einem Kaliumferricyanid-Bleinitratbad und darauffolgendes Einlegen in eine Kobaltchlorürlösung erhält man nach den Verff. grüne Töne. Die chemischen Vorgänge dieser Tonung werden an der Hand von Analysenergebnissen diskutiert.

K. Schaum.

239. **Baekeland**, Leo. — *„Über den Einfluss der Luftfeuchtigkeitsverhältnisse bei der Herstellung photographischer Papiere.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 209—214, 1905.

Verf. bespricht die Missstände, welche sich aus zu hohem Feuchtigkeitsgehalt der Luft für das Trocknen von Gelatineemulsionen ergeben, sowie die Störungen, welche aus einer zu grossen Lufttrockenheit resultieren und vornehmlich in elektrischen Entladungen, ferner auch in Schichtablösungen usw. bestehen. K. Schaum.

Chemie.

240. **Mönkemeyer**, K. — *„Über Tellurwismut.“* (Mineralogisch-chemische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. I.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 415—422, 1905.

In der Literatur sind viele Wismuttellurverbindungen beschrieben, über deren Existenz das Schmelzpunktsdiagramm entscheiden konnte. Die Versuche wurden in der üblichen Weise ausgeführt; die Temperaturen beziehen sich auf das Luftthermometer. Die Schmelzpunktskurve der Wismuttellurlegierungen zeigt ausser den Schmelzpunkten der Elemente nur ein Maximum und zwei eutektische Punkte. Demnach existiert nur eine Verbindung, nämlich Bi_2Te_3. Vom Schmelzpunkt des Wismuts (267°) sinkt die Schmelzpunktslinie durch Tellurzusatz bis zum eutektischen Punkt $Bi + Bi_2Te_3$ bei 98,5 Atomproz. Bi und 261°, steigt sodann bis zum Maximum bei 40 Atomproz. Bi und 573°, dem Schmelzpunkt von Bi_2Te_3, sinkt wieder bis zum eutektischen Punkt $Bi_2Te_3 + Te$ bei 9 Atomproz. Bi und 388° und steigt schliesslich bis zum Schmelzpunkt des reinen Wismuts bei 428°. Bodenkörper sind zuerst allein Bi, B_2Te_3 und Te. Die Prüfung des Kleingefüges bestätigte die thermische Analyse. Koppel.

241. **Malfitano**, G. — *„Sur la composition du colloïde hydrochloroferrique en fonction de la teneur en HCl du liquide intermicellaire.“* C. R., t. 141, p. 660—662, 1905.

Les expériences ont porté sur une solution de perchlorure de fer à 0,5 g pour 100 chauffée au préalable à 100—115° et puis filtrée sur collodion. Elles montrent que les micelles mises en contact avec de nouvelles portions d'eau perdent des fractions variables d'une façon continue de leur électrolyte qui se retrouve dans le liquide intermicellaire.

La quantité d'électrolyte qui se sépare est en rapport avec la quantité et la composition du colloïde, elle est proportionelle à la quantité d'eau et augmente avec la température. C. Marie.

242. Malfitano, G. — „*Sur la composition du colloïde hydrochloroferrique en rapport avec la teneur en HCl du liquide intermicellaire.*" C. R. t. 141. p. 680—682. 1905.

En augmentant la concentration en HCl du milieu, le colloïde tend de plus en plus à se rapprocher de la constitution $H(Fe_2O_4H_4)Cl$, sans que l'on puisse obtenir expérimentalement que toutes les micelles soient pareilles.

Une fois le colloïde précipité, il peut perdre une partie de son électrolyte malgré que le milieu en soit très riche. Il en est de même par l'augmentation de température. C. Marie.

243. [illegible] — „*Ricerche sulla formazione di [illegible] in presenza di [illegible].*" [illegible] Hydrosolen in Gegenwart von [illegible] 1905.

Der Verf. hat [illegible] Keimungs- und [illegible] von Ferrihydroxyd in Lösungen [illegible] Kohlensäure versetzt waren [illegible] in immer Färbung nach [illegible] Konzentration des [illegible] von Hämoglobin und [illegible] Konzentration des [illegible]

[illegible]

244. [illegible] — [illegible]

[illegible]

245. Freundler, P. et **Damond,** E. — *„Sur la préparation de l'alcool amylique racémique.“* C. R., t. 141, p. 830—832, 1905.

Description d'une méthode de préparation facile de cet alcool basée sur la condensation du derivé magnésien du bromure de butyle secondaire avec le trioxyméthylène. C. Marie.

246. Henkel, H. und **Roth,** W. A. — *„Chemische und physikalische Methoden zur Analyse verdünnter rein wässeriger Glyzerinlösungen.“* J. angew. Chem., Bd. 18, p. 1936—1941, 1905.

Die Verff. bestimmen den Wassergehalt von „reinem Glyzerin“ durch Verbrennung und stellen sich durch Einwägen genau bekannte, wässerige Glyzerinlösungen her (bis 20 Prozent Glyzerin), deren Dichten sie bei 15, 20 und 25° mittelst eines Pyknometers nach Sprengel-Rimbach und deren Brechungsexponenten für die D-Linie sie bei 17,5° mittelst des Zeissschen Eintauchrefraktometers messen.

Das Refraktometer gibt in willkürlichen Skalenteilen die Verschiebung der Grenzlinie hell-dunkel gegen Wasser von 17,5° an (Genauigkeit grösser als 0,1 Skalenteil). Bedeutet p den Prozentgehalt, N die Verschiebung gegen Wasser, so gilt die Interpolationsformel:

$$N = 3{,}057\ p + 0{,}0117\ p^2.$$

Bedeutet d_L die Dichte der Lösung, d_w die des Wassers, so ist bei

$$^{15}/_4{}^0\quad d_L = d_w + 0{,}0023879\ p + 0{,}000004302\ p^2$$
$$^{20}/_4{}^0\quad d_L = d_w + 0{,}0023695\ p + 0{,}0000046658\ p^2$$
$$^{25}/_4{}^0\quad d_L = d_w + 0{,}0023160\ p + 0{,}0000049718\ p^2$$

und bei

$$^{15}/_4{}^0\quad p = (d_L - d_w)\cdot 418{,}436 - (d_L - d_w)^2\cdot 289{,}311$$
$$^{20}/_4{}^0\quad p = (d_L - d_w)\cdot 425{,}537 - (d_L - d_w)^2\cdot 325{,}072$$
$$^{25}/_4{}^0\quad p = (d_L - d_w)\cdot 431{,}281 - (d_L - d_w)^2\cdot 361{,}875$$

Die refraktometrische Bestimmung ist bequemer und ebenso genau wie die pyknometrische; die Resultate beider stimmen mit gewichtsanalytisch erhaltenen gut überein. Das Original bringt zahlreiche Tabellen und Zusammenstellungen mit den Daten früherer Beobachter.

W. A. Roth.

247. Grossmann, Hermann. — *„Über die Einwirkung alkalischer Uranylsalze auf die Zucker- und andere optisch-aktive Hydroxylverbindungen.“* ZS. d. Ver. f. Zuckerindustrie, 55, p. 1038—1073, 1905.

Die Uranylsalze, deren drehungssteigernde Wirkung zuerst Walden (Ber. 30, 2889, 1905) kennen lehrte, wurden vom Verf. in bezug auf ihr Verhalten gegen mehrere Zucker-, Mannit- und Oxysäuren studiert, um die Frage zu entscheiden, ob die drehungsumkehrende Wirkung nur für Blei- und Wismutsalze charakteristisch sei (H. Grossmann, Ber. 38, 1712, 1905).

Es ergab sich für Uransäure bei Gegenwart von Zuckern eine beträchtliche Löslichkeit in Alkalihydroxyd. Die Farbe dieser Lösungen, welche intensiv goldgelb war, liess auf Komplexbildung schliessen. Die Untersuchung auf polarimetrischem Wege ergab Umkehrung der Drehungsrichtung bei der Fruktose, dem Invertzucker und dem Mannit, während die bei Glukose, Galaktose und Milchzucker beobachtete geringere Beeinflussung nur einseitig war.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des Rohrzuckers gegen Uranylsalz und Alkali. Es bilden sich in alkalischer Lösung Komplexe, deren anfängliche Rechtsdrehung mit der Zeit in Linksdrehung übergeht, die einen konstanten Endwert erreicht. Der Rohrzucker erleidet hierbei

keine molekulare Umlagerung, denn nach dem Ansäuren tritt wieder eine der Zuckermenge fast genau proportionale Rechtsdrehung auf. Bei der Wiederholung der Waldenschen Versuche ergab sich, dass alkalische Uranyltartrate überhaupt kaum existenzfähig waren, das Maximum liegt stets in Lösungen, welche ziemlich sauer sind. Auf Zusatz von Alkali sinkt die Drehung recht erheblich. Ein Ersatz der Hydroxylwasserstoff-atome der Weinsäure durch den Uranylrest ist deshalb wenig wahrscheinlich. Die Abhandlung enthält ausserdem noch mehrere Beobachtungsreihen über die Einwirkung der Molybdänsäure, des sauren Ammoniumparamolybdats

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\ 4\ H_2O,$$

der Borsäure und des Borax auf das Drehungsvermögen des Mannits, welches durch diese Zusätze sehr vergrössert wird.

Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Institut. Autoreferat.

Varia.

248. **Lord Blythswood** and **Allen,** H. S. — *„Dewar's Method of producing High Vacua."* Phil. Mag. (6), 10, p. 497—512, 1905.

The experiments show that it is practicable to apply Dewar's method (absorption by charcoal cooled in liquid air) to the exhaustion of large receivers, and that only a moderate amount of liquid air is required for the purpose. Drying tubes are not necessary; but if they are not used the charcoal becomes less efficient for subsequent use. The method is especially useful if the presence of mercury vapour in the vacuum tube is undesirable.

Experiments were also made on the amount and rate of absorption of air by charcoal, both when the air was in excess and when the charcoal was in excess. It was found that the rate of absorption stands in a constant ratio to the quantity of air that will still be taken up by the charcoal; the constant is only slightly affected by alterations in the pressure.

When the charcoal is in excess, the whole of the air is not absorbed, but the pressure tends to a definite limiting value.

W. W. Taylor.

249. **Hutton,** R. S. und **Patterson,** W. H. — *„Elektrisch geheizte Kohlenröhrenöfen."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 140—146, 1905.

Die wichtigsten Punkte beim Bau eines Kohlenröhrenofens sind die Anbringung einer geeigneten Vorrichtung, um den Strom bis an das Ende der Röhre zu leiten, und der Schutz der Röhre vor einem Kontakt mit der Luft oder mit einem anderen zur Verbrennung des Kohlenstoffs führenden reaktionsfähigen Materiale. Auch die geeignete Wahl eines Wärmeisolators ist von Belang. Von diesen Gesichtspunkten aus beschreiben die Verff. eine Anzahl von ihnen konstruierter, elektrisch geheizter Kohlenröhrenöfen aus Achesongraphit und insbesondere aus gepresstem Kohlenstoff, die sich sehr gut bewährt haben. Als Bekleidungsmaterial dient im allgemeinen Karborundum; unter Umständen ist es vorteilhaft, zwischen dem eigentlichen Kohlenrohre und dem mit Karborundum bekleideten Mantel einen Raum frei zu lassen, der mit Wasserstoffgas durchspült wird. Die Enden der Kohlenstoffröhren sind verkupfert und an dicke Kupferrohre angelötet, die auf kurze Entfernung mit einem gelöteten Wassermantel versehen sind, welcher zur Kühlung dient. Diese Vorrichtung erwies sich als sehr zweckmässig. Die Temperatur lässt sich bei diesen Öfen gut regulieren und konstant halten. Mehrfach abgeänderte Typen dieser Öfen werden an der Hand von Skizzen eingehender beschrieben. E. Abel.

250. Küster, F. W. und **Abegg,** Fritz. — „*Chlorwasserstoffgas-Entwickelungsapparat.*" Mit 1 Abbildung. ZS. f. chem. Apparatenkunde, 1, 89—93, 1905.

Der Apparat ist in einfacher Weise aus einigen Flaschen und Glasröhren zusammengesetzt. Das Chlorwasserstoffgas wird gewonnen durch Einfliessenlassen von konzentrierter roher Salzsäure in konzentrierte rohe Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Der Zufluss der Salzsäure reguliert sich selbsttätig je nach der Entnahme des Gases. Das Gas kann in sehr langsamem Strome, Blase auf Blase entnommen werden, der Apparat liefert aber auch gerade so gut die stärksten Gasströme bei leichter und vollkommener Regulierbarkeit. Der Betrieb ist ein ganz kontinuierlicher, da die verbrauchte Säure ohne Unterbrechung der Gasentnahme unten abgelassen wird, während die neuen Säuren in die Vorratsflaschen eingegossen werden. Da die verbrauchte Säure im Laboratorium vollständig aufgebraucht werden kann, z. B. zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ist die Darstellung die denkbar wohlfeilste und bequemste, gleich geeignet für das chemische, wie für das physikalisch-chemische Laboratorium.

Autoreferat (F. W. K.).

251. Sosnowski, Jan. — „*Über den Querwiderstand parallelfaseriger Gebilde.*" Centralbl. f. Physiol., Bd. XIX, p. 641—644, 1905.

Verf. beschreibt eine merkwürdige Beobachtung, welche vielleicht geeignet ist, die Unerregbarkeit der Nerven bei Querdurchleitung eines Stromes zu erklären, dass nämlich dieselben Unterschiede zwischen Längs- und Querwiderstand wie beim Nerven auch in polarisationsfreien Leiterkombinationen zum Vorschein treten. H. Aron.

252. Hermann, L. und **Gildemeister,** M. — „*Eine Vorrichtung zur photographischen Registrierung der Kapillarelektrometerausschläge.*" Pflügers Arch., Bd. 110, p. 88—90, 1905. H. Aron.

Bücherbesprechungen.

253. Luther, R. — „*Die Aufgaben der Photochemie.*" Antrittsvorlesung, gehalten an der Univ. zu Leipzig am 26. Juli 1905, 18 p., 0,80 Mk.; auch ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 257—272, 1905.

In dem vorliegenden gedankenreichen Vortrag charakterisiert der Verf. die photochemischen Naturvorgänge (Gesichtserregung, Assimilation) als die für unser körperliches und wirtschaftliches Leben wichtigsten Prozesse. Zur Vertiefung der Photochemie, die in späteren Zeiten die bedeutsamsten technischen Probleme zu lösen haben wird, gehört die Erkenntnis von den Umwandlungsgesetzen zwischen chemischer und strahlender Energie. Auf diesem hochwichtigen Forschungsgebiet ist noch so gut wie nichts bekannt. Wir wissen zwar, dass nur solche Lichtsorten auf einen Stoff einwirken, die von ihm absorbiert werden, können aber zurzeit noch nicht entscheiden, ob die Lichtabsorption der einzelnen Komponenten oder diejenige des in Reaktion begriffenen Systems das wesentliche ist. Jedenfalls gibt es spezifisch lichtempfindliche Stoffe (Chromsäure, Chlor), die im Licht unter allen Umständen rascher wirken, als im Dunkeln, deren photochemische Wirksamkeit in allen Fällen durch den nämlichen Stoff (z. B. Sauerstoff bei Reaktionen des Chlors) herabgedrückt wird usw. Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, dass gefärbte Stoffe meist lichtempfindlich sind, dass die photochemischen Reaktionen im allgemeinen zu den Oxydations-Reduktions-

vorgängen gerechnet werden können, und dass die farbigen Oxydations- bezw. Reduktionsmittel gewöhnlich am raschesten wirken.

Da man die Absorption als auf Resonanz der Elektronen beruhend ansieht, und ferner Oxydations- bezw. Reduktionsvorgänge durch Wanderung elektrischer Ladungen erklärt werden können, darf man sagen: Leichtbewegliche Elektronen bedingen sowohl Lichtabsorption wie auch Reaktionsfähigkeit.

Das Studium der photochemischen Dynamik hat ergeben, dass die meisten Lichtwirkungen nur in einer Beschleunigung auch im Dunkeln verlaufender Reaktionen bestehen; dabei treten aber merkwürdige Erscheinungen auf: die photochemische Induktion und die Tatsache, dass der Überschuss eines der reagierenden Stoffe verzögernd wirkt. In anderen Fällen wird im Licht ein von dem wahren, statischen Dunkelgleichgewicht verschiedenes stationäres, dynamisches Hellgleichgewicht hergestellt, welches (im Gegensatz zum Dunkelgleichgewicht) katalytisch beeinflussbar ist. Zur Aufrechterhaltung eines solchen dynamischen Gleichgewichtszustandes ist ständige Zufuhr von Energie nötig. Das Licht leistet bei diesen umkehrbaren photochemischen Vorgängen (zu denen wahrscheinlich auch der Assimilationsprozess gehört) Arbeit gegen die chemischem Kräfte; ihr näheres Studium wird am leichtesten zur Erkenntnis der Beziehungen zwischen chemischer und strahlender Energie führen. K. Schaum.

254. Gaillard, G. — *„Recherches sur le temps que la précipitation met à apparaître dans les solutions d'hyposulfite."* 1 vol., 76 p., 20 fig. Gauthier-Villars Éditeur, Paris, 1905.

Ce long mémoire entièrement consacré à l'étude de l'apparition du précipité de soufre dans les solutions d'hyposulfite sous l'influence d'un nombre considérable de réactifs amène l'auteur aux conclusions très générales suivantes sur la vitesse de réaction:

„Comme dans les combinaisons où l'on peut étudier ce que l'on appelle, à proprement parler, la vitesse de réaction, on remarque tout d'abord que la précipitation, dans les cas que nous avons considérés, demande un temps variable pour se produire, et, de la façon dont se présente cette variation, il serait possible d'envisager ce phénomène de la même façon et ainsi de le faire rentrer dans un cas particulier de cette manière de voir. Mais, en outre, le temps que met dans ces conditions le phénomène chimique à apparaître, en dehors de l'économie des actions et des réactions qui déterminent sa marche et en amènent l'équilibre, présente une valeur propre qui se trouve montrer divers rapports avec certaines caractéristiques des corps (poids, famille, périodicité) et concorder du reste avec certains faits déjà observés.

Les courbes par lesquelles se traduisent les variations que nous avons observées, soit qu'elles aient l'allure d'une logarithmique ou qu'elles présentent dans certains cas celle d'une parabole, indiquent l'influence de la masse.

Ainsi que dans le cas où l'on a étudié la modification de la vitesse de réaction proprement dite, nous avons retrouvé l'action prépondérante de la température. Mais, par contre, l'étude des relations des phénomènes de précipitation observés avec les phénomènes thermiques concomittants nous a fait voir que, si l'action de la température occupe une place importante, même au point de vue thermochimique, on ne saurait cependant s'en tenir purement aux mesures calorimétriques de dégagement ou d'absorption, et

qu'il y a lieu de tenir compte non-seulement de la grandeur de la variation thermique, mais encore de sa durée, de sa variation dans le temps et de la forme de cette variation.

Enfin en dehors des relations connues entre les phénomènes thermiques et les actions chimiques, il apparaît que la température n'est qu'un des principaux facteurs de tout phénomène chimique, lequel dépend de l'ensemble des propriétés des corps mis en présence, et que, l'action de chaque corps se produisant dans le domaine chimique d'une manière distincte, il importe de tenir compte également de la valeur du temps qu'elle emploie à s'effectuer et qui paraît dépendre d'un certain coefficient particulier, en relation avec l'ensemble des propriétés et lié aux caractéristiques du corps considéré." C. Marie.

255. Groth, P. — *„Physikalische Kristallographie und Einleitung in die kristallographische Kenntnis der wichtigsten Substanzen."* Vierte, neubearbeitete Auflage, XIV + 820 Seiten mit 750 Abbildungen im Text und 3 Buntdrucktafeln. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1905.

Der als ausgezeichneter Lehrer bekannte Verfasser des Buches hat es verstanden, seinem Werke trotz des erweiterten Umfanges und trotz weitgehendster Berücksichtigung auch der neuesten Fortschritte der Wissenschaft den Charakter eines elementaren Lehrbuches der Kristallographie zu wahren.

Die Einteilung des Buches ist mit grossem Geschick so gewählt, dass der Leser stets vom Einfachen zum Schwierigen fortschreitet. Den Beginn machen die optischen und thermischen Erscheinungen, deren Mannigfaltigkeit zunächst nur zu fünf Gruppen von Kristallen verschiedener Symmetrie führt. Das dann folgende Studium von Spaltbarkeit und Elastizität führt aber schon zu sieben resp. neun Gruppen, schliesslich ergeben aber die Erscheinungen bei Auflösung und Wachsen der Kristalle die bekannten zweiunddreissig Symmetrieklassen.

Den Chemiker ganz besonders interessieren wird der dann folgende Abschnitt über Kristallstruktur (Seite 272—296), von welchem der Verf. hofft, dass er der weiteren Forschung über Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Konstitution als Wegweiser dienen werde.

Besondere Sorgfalt hat der Verf. an vielen Stellen des Buches auch auf die Ermittelung der richtigen, natürlichen Aufstellung der Kristalle verwendet. Es ist dies ein sehr dankenswertes Vorgehen, denn die Willkür war in dieser Richtung gross, und der Wunsch, aus irgend einem Grunde vermutete Beziehungen auch wirklich nachzuweisen, trieb oft die wundersamsten Blüten. Für den Chemiker wertvoll ist ferner die weitgehende Berücksichtigung der Kristallformen optisch aktiver Stoffe.

Dankenswert ist die in der 3. Abteilung des Buches gegebene Anleitung zur kristallographischen Untersuchung der Stoffe. Diese Anleitung ist so gehalten, dass jeder Anfänger und Nichtfachmann sie mit Vorteil benutzen kann. Auf den Anfänger ist auch die Beschreibung der Apparate zugeschnitten, deshalb sind zunächst stets die einfachsten und deshalb zur Einführung in die Methode geeignetsten Apparate ausführlich abgehandelt, worauf erst die komplizierten Neukonstruktionen Berücksichtigung finden.

Das Buch wird deshalb dem Chemiker, besonders dem Physikochemiker, in vielerlei Hinsicht treffliche Dienste leisten, wozu namentlich auch die ungewöhnlich zahlreichen, klaren und trefflich ausgeführten Figuren und Abbildungen vieles beitragen werden. F. W. Küster.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. | 1. März 1906. | No. 5.

Physik.

256. **Kučera**, B. — „*O ionisaci způsobené sekundárním zářením β- a γ-paprsků radiových v různých plynech.*" (Über die von den sekundären β- und γ-Strahlen des Radiums in verschiedenen Gasen hervorgebrachte Ionisation.) Rozpravy Čes. Akad. II tř., XIV, 38. Auszug im Bulletin international de l'Acad. de Bohême und in Drud. Ann., 18, p. 974, 1905.

Der Verf. untersucht die Ionisation durch sekundäre β- und γ-Strahlen in verschiedenen Gasen mittelst der elektroskopischen Methode, nachdem er eine eigens dazu konstruierte empfindliche Form des Blattelektroskops, welches mit diesen Gasen gefüllt werden kann, beschrieben hatte. Wie aus beifolgender Tabelle ersichtlich, ist sie innerhalb der Versuchsfehler gleich der durch direkte β-Strahlen hervorgebrachten.

Gas:	Relative Ionisation durch Sekundärstrahlen	Rel. Ionis. durch β-Strahlen nach Strutt.
Luft	1,00	1,00
H_2	$0,161_5$	0,157
O_2	1,20	1,21
CO_2	1,55	1,57
SO_2	1,81 (2,32)	2,31

Dadurch wird das Ergebnis der Versuche von Eve und McClelland, dass die Sekundärstrahlung ihrem Wesen nach den β-Strahlen gleich ist, auch von dieser Seite her bestätigt.

Das a priori unwahrscheinliche Ergebnis der Versuche Eves, wonach ca. 30% der Sekundärstrahlung von den γ-Strahlen herrühren würden, wird zurückgewiesen; dieser Teil übersteigt nicht 2% der gesamten Sekundärstrahlung. In frisch bereiteten Gasen zeigt die Ionisation eine typische Anomalie, indem sie im elektrischen Felde von ihrem anfänglichen Werte im Laufe ca. einer Stunde auf einen kleineren Wert zurückgeht. Die anfängliche Ionisation in SO_2, wo dieser Effekt sehr ausgesprochen ist, führt zu dem (in der Tabelle eingeklammerten) Wert 2,32, für die relative Ionisierung. Die Zahl 1,81 ergibt sich, wenn man bei der Berechnung die sich nach ca. einer Stunde einstellenden stabilen Werte benutzt. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen bei ähnlichen Versuchen über Ionisationen von Gasen diese Endwerte zu benutzen. Auch in der Luft, wenn man sie ausserhalb des elektrischen Feldes längere Zeit dem Einflusse von schwachen γ-Strahlen ausgesetzt hatte, stellte sich eine Erhöhung der Leitfähigkeit um ca. 3% her, welche im Felde nach einiger Zeit wieder verschwand. Die Frage, ob diese Erhöhung der Leitfähigkeit bei frisch bereiteten Gasen oder in der Luft von einer neuen Art sehr träger wenig rekombinationsfähiger Ionen herrührt oder ob es sich vielleicht um suspendierte Staubteilchen handelt, die ihre Ladung den gewöhnlichen Ionen verdanken könnten, wird durch neue Versuche zu entscheiden sein. Der zweiten Möglichkeit steht im Wege der Umstand, dass die Luft beim Ein-

füllen in das Elektroskop durch destilliertes Wasser und konzentrierte H_2SO_4 getrieben wurde und ebenso wie SO_2 durch zwei Stöpsel aus Glaswolle filtriert war, und durch eine Deionisierungsröhre von 30 cm Länge mit einem Feld von 1000—2000 Volt/cm in das Elektroskop hineingelangte. Prag, k. k. Phys. Inst. der böhm. Universität. Autoreferat.

257. **Schmidt,** A. — „*Über die Radioaktivität einiger Süsswasserquellen des Taunus. II.*" Physik. ZS., Bd. 6, S. 402—406, 1905.

Es ist dies eine Fortsetzung früher beschriebener Versuche, in denen die der Luft mitgeteilte Leitfähigkeit gemessen wird, wenn sie nach der bekannten Methode durch Proben des zu untersuchenden Wassers geleitet wird. Die neuen Mitteilungen beziehen sich auf mehrere Süsswasser-, Mineral- und Thermalquellen des Taunus. Die Radioaktivität ist für die einzelnen Quellen zum Teil sehr verschieden gross; im allgemeinen scheint aber die Beobachtung des Abklingens der Aktivität auf die überwiegende Gegenwart des Radiums hinzudeuten. Der Versuch, die Aktivität der Wässer mit der mineralischen Bodenbeschaffenheit des Orts in Zusammenhang zu bringen, führte zu keinem Resultat. A. Becker.

258. **Burbank,** J. E. — „*Induzierte Thoriumaktivität in Göttingen.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 436—438, 1905.

Der Verf. hat in Göttingen negativ geladene Drähte exponiert und die Abklingungszeiten der induzierten Aktivität mit Hilfe des Elster-Geitelschen und des soeben beschriebenen Gerdienschen Zerstreuungsapparats ermittelt. Die Kurven stellen in der ersten bis zweiten Stunde der Abklingung den Radiumtypus dar, weichen aber weiterhin sehr merklich davon ab entsprechend dem Vorhandensein einer sehr langsam abklingenden Induktion. Diese Abweichung wird um so deutlicher, je länger die Drähte exponiert wurden. Es findet sich, dass ein Teil der induzierten Aktivität in der freien Atmosphäre Göttingens von Thor, der andere Teil von Radium herrührt. A. Becker.

259. **Gerdien,** H. — „*Über die spezifische Geschwindigkeit der positiv geladenen Träger der atmosphärischen radioaktiven Induktionen.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 465—472, 1905.

Die Elster-Geitelsche Methode zur Bestimmung des relativen Emanationsgehalts der Atmosphäre an einzelnen Orten beruht auf der Beobachtung der Leitfähigkeit, welche die an einem negativ geladenen, im Freien einige Zeit exponierten Draht gesammelte radioaktive Induktion einer abgeschlossenen Luftmenge erteilt. Die Methode setzt dabei in gewisser Weise voraus, dass die Zahl angesammelter Induktionsträger an verschiedenen Orten bei gleichen Versuchsbedingungen lediglich abhänge von der Menge der sie erzeugenden Emanation und unabhängig sei von Einflüssen, welche die Träger in gewissem Masse der Einwirkung des elektrischen Feldes entziehen könnten. Nun hängt die Zahl pro Zeiteinheit vom Draht aufgenommener Induktionsträger wesentlich ab von der spezifischen Geschwindigkeit der letzteren im Einheitsfeld; je kleiner diese ist, desto leichter werden z. B. Luftströmungen in der Umgebung des Drahtes die Resultate fälschen können. Wenn auch eine solche Störung aller Voraussicht nach bei der üblichen Expositionsweise nicht sehr wesentlich das Ergebnis verändern dürfte, so war es doch von Interesse, jene spezifische Wanderungsgeschwindigkeit der Induktionsträger der freien Atmosphäre experimentell zu ermitteln. Dies ist die Absicht der vorliegenden Arbeit.

Der Verf. benutzt einen mehrere Meter langen Zylinderkondensator, dessen innerer Zylinder mit Papier überzogen und auf etwa 300 Volt negativ geladen ist, während zwischen ihm und dem geerdeten äusseren Mantel die Atmosphärenluft durch einen Aspirator mit bekannter Geschwindigkeit durchgesaugt wird. Beim Eintritt in das elektrische Feld unterliegen die positiv geladenen Induktionsträger dessen Einfluss, sie werden vom inneren Zylinder angezogen und beschreiben dabei alle eine Parabelbahn, deren Astlänge abhängt von der zu suchenden spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit im Feld. Für den Fall der Existenz einer einzigen bestimmten Geschwindigkeit wird sich die Papierbelegung deshalb bis zu einer bestimmten Stelle mit Induktion bedecken, darüber hinaus aber frei bleiben. Kommen mehrere verschiedene Geschwindigkeiten vor, so wird die an den verschiedenen Stellen des Papierzylinders auftretende Induktionsdichte eine Superposition von Trägerzahlen verschiedener Geschwindigkeit darstellen. Wie der Verf. ausführlich zeigt, kann aus der Kenntnis jener Dichten auf die spezifischen Geschwindigkeiten, die Zahl entsprechender Träger und daraus auf die Menge sie erzeugender Emanation geschlossen werden, während weiterhin die Messung der Abklingungszeiten der radioaktiven Induktion die Natur der Emanation erkennen lässt. Um die an den einzelnen Stellen des Papierzylinders bestehende Dichte radioaktiver Induktion zu ermitteln, wird derselbe in einzelne Stücke zerschnitten, die dann einzeln im Zerstreuungsapparat untersucht werden.

Die mit der atmosphärischen Luft in Göttingen ausgeführten Versuche haben wegen der Kleinheit der erhaltenen Dichten noch nicht zu völlig befriedigenden Resultaten geführt; das Vorhandensein von Trägern verschiedener Geschwindigkeit kann indes schon jetzt als erwiesen gelten.

A. Becker.

260. Kalähne, A. — „*Über die Strahlung des Chininsulfates.*“ Ann. der Phys., Bd. XVIII, p. 450—472, 1905.

Erhitzt man neutrales Chininsulfat auf Temperaturen, die 180° C nicht übersteigen, und lässt es an freier Luft wieder abkühlen, so zeigt es nach einer Beobachtung von Le Bon Lumineszenz, die mit Ionisation der umgebenden Luft verbunden ist. Ein geladenes Elektroskop in der Nähe des Sulfates wird dabei entladen. Als Ursache dieser Ionisation vermutete Le Bon eine von dem Chininsulfat unter diesen Umständen ausgehende Strahlung, die der Strahlung radioaktiver Körper ähnlich sein sollte. Diese hypothetische Strahlung ist in der vorliegenden Arbeit näher untersucht, insbesondere ihre Beziehungen zu den chemischen Vorgängen, welche bei den angegebenen Zustandsänderungen im Chininsulfat stattfinden und die als Quelle der Strahlung gelten müssen. Ob die Strahlung den Charakter der Radiumstrahlung besitzt (Emission geladener Teilchen) oder ob es sich um Aussendung kurzwelligen ultravioletten Lichtes handelt, das nach Lenard die Luft ionisiert, muss die weitere Untersuchung lehren. Die Resultate sind kurz folgende:

1. Die Strahlung ist die Folge eines einfachen chemischen Vorganges, nämlich Wasserabgabe (beim Erhitzen) und Wasseraufnahme (beim Erkalten an feuchter Luft).
2. Dieser chemische Vorgang hat den Charakter eines umkehrbaren Dissoziationsprozesses; er hängt ab von dem Druck des Wasserdampfes in der Umgebung und von der Temperatur. Durch geeignete Wahl dieser Grössen kann man seine Geschwindigkeit

regulieren. Die maximal abgegebene Wassermenge beträgt 4.78 bis 4.81 Gewichtsprozente des an freier Luft aufbewahrten Sulfates.

3. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt die Stärke der Strahlung und damit die Stärke der Ionisation, gemessen durch die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops; die im ganzen unter sonst gleichen Verhältnissen entladene Elektrizitätsmenge ist jedoch unabhängig von dieser Geschwindigkeit.
4. Die im ganzen entladene Elektrizitätsmenge hängt ab von der Richtung des elektrischen Feldes; eine dem geerdeten Sulfat gegenüberstehende isolierte, negativ geladene Platte wird stärker und schneller entladen als eine positiv geladene.
5. Die Entladung (also vermutlich auch die Ionisation) ist bei Wasserabgabe (Erhitzung) kleiner als bei Wasseraufnahme.
6. Unter den Bedingungen der Versuche (Sulfat in dünner Schicht auf geerdeter Metallplatte und geladene Platte [$2r = 4,5$ cm] in ca. 0,6 cm Abstand davon bilden einen Kondensator) beträgt bei Wasseraufnahme und negativer Ladung der Elektrometerplatte die gesamte entladene Elektrizitätsmenge in Luft $E = 23,4 \cdot 10^{-9}$ Coulomb pro 1 g Sulfat.
7. In Kohlensäure ist die Entladung langsamer und kleiner, in Wasserstoff schneller und grösser als in Luft.

Heidelberg. Autoreferat.

261. Schmidt, H. W. — *Über eine einfache Methode zur Messung des Emanationsgehaltes von Flüssigkeiten.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 561—566. 1905.

Der in gegenwärtiger Mitteilung beschriebene Apparat ist infolge seiner Handlichkeit geeignet zur Prüfung des Emanationsgehalts von Flüssigkeiten direkt an der Quelle. Er besteht aus einer Metall- oder Glasflasche von $1^1/_2$ Liter Inhalt, in die eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit eingefüllt wird. Wenn durch Schütteln der Flasche ein Gleichgewichtszustand im Emanationsgehalt von Wasser und darüber befindlicher Luft hergestellt ist, wird die letztere mittelst eines Gummigebläses in einen kleinen Zerstreuungsapparat getrieben, wo sich aus dem Rückgang des Elektroskopblättchens für eine bestimmte Zeit ein relatives Mass für den Emanationsgehalt gewinnen lässt. A. Becker.

262. Gerdien, H. — „*Ein Elektrometer zur Untersuchung radioaktiver Induktionen.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 433—436. 1905.

Die gebräuchliche, von Elster und Geitel gegebene Methode zum Nachweis der von Radium und Thor oder der freien Atmosphäre auf negativ geladenen Drähten induzierten Aktivität besteht darin, dass die Zerstreuung, welche die auf einen Zylinder aufgewickelten Drähte in einem abgeschlossenen Luftvolumen hervorrufen, an einem Elster-Geitelschen Elektroskop mit Zerstreuungskörper gemessen wird. Die Intensität des erhaltenen Sättigungsstromes, vermindert um den im leeren Apparat bestehenden Reststrom, gilt dann als Mass für die Intensität der induzierten Aktivität.

Der Verf. versucht, die Empfindlichkeit dieser Methode soweit zu steigern, als es unter Verwendung des Blättchenelektroskops als Messinstrument möglich ist. Er erreicht dies dadurch, dass er das Elektroskopgehäuse etwas verändert und dadurch geeignet macht, einen kleinen Rahmen, auf den der exponierte Draht aufgewickelt wird, aufzunehmen,

so dass jetzt die im Gehäuse selbst hervorgerufene Leitfähigkeit gemessen wird. Hierdurch fällt die Notwendigkeit der Verwendung eines Zerstreuungskörpers fort, und die Kapazität des Instruments ist so auf ein Mindestmass herabgesetzt. Ausserdem vermindert sich dabei der Reststrom sehr bedeutend, da der Luftraum nur so gross gewählt ist, dass gerade alle von der radioaktiven Induktion emittierten α-Strahlen in der Luft absorbiert werden. Jede Vergrösserung des Luftvolumens würde nämlich die Empfindlichkeit des Apparates für schwache Aktivitäten verschlechtern, da sie den Reststrom vergrössern würde, ohne die Trägerbildung durch die von der zu untersuchenden Aktivität ausgehenden α-Strahlung zu steigern. Der Vergleich des neuen Elektrometers mit der ursprünglichen Elster-Geitelschen Anordnung zeigt, dass das Verhältnis der in beiden Apparaten unter denselben Bedingungen beobachteten Spannungsabnahmen im günstigen Falle 3 beträgt, während der Reststrom nur noch $^1/_{40}$ von dem der älteren Anordnung ausmacht. A. Becker.

263. **Guggenheimer,** S., und **Korn,** A. — *„Divergenz von Elektroskopblättchen im Vakuum infolge von Belichtung.“* Physik. ZS., Bd. 6, S. 412—414, 1905.

Die Verff. haben ihre vor einem Jahre begonnenen Versuche, in denen sie zwei leichte Elektroskopblättchen unter dem Einflusse der Belichtung im Vakuum divergieren sahen, wieder aufgenommen. Sie glaubten es damals mit einer neuen elektrischen Erscheinung zu tun zu haben, die allerdings nach ihren Beobachtungen wenig durchsichtig sein musste, da z. B. die Divergenz ganz unabhängig war von dem Sinne der Elektrisierung. Darauf hat Paschen einige Beobachtungen hierzu angestellt, aus denen er entnahm, dass eine gewöhnliche Radiometerwirkung, d. h. Einfluss ungleichmässiger Erwärmung die Ursache der Erscheinung sein müsse. In vorliegender Arbeit sind nun die Versuche gerade in dieser Richtung hin fortgesetzt worden; darnach scheint trotz dem unverkennbaren Einfluss einer Wärmewirkung noch eine Ursache elektrischer Natur vorzuliegen. Ref. muss gestehen, dass auch diese neuen Versuche gegenüber den schwerwiegenden Gründen Paschens kaum den Standpunkt, dass nur Radiometerwirkung vorliege, erschüttern dürften; jedenfalls dürfte die Frage erst dann einwandsfrei erledigt sein, wenn die Versuche mit reinerer und variierter Versuchsanordnung ausgeführt würden. A. Becker.

264. **Conrad,** V. — *„Messungen der Elektrizitätszerstreuung auf dem Sonnblick.“* Physik. ZS., Bd. 6, S. 406—409, 1905.

Es werden hier Messungen mitgeteilt, welche im Herbst 1903 auf dem Observatorium auf dem 3106 m hohen Sonnblick in den hohen Tauern ausgeführt worden sind, in der Absicht, das Verhalten der luftelektrischen Elemente auf einem Berggipfel kennen zu lernen. Darnach zeigt die Elektrizitätszerstreuung auf dem Gipfel einen wesentlich anderen Gang als im Tale. Während in der Ebene ein Maximum am Mittag und ein zweites in der Nacht, morgens und abends ein Mininum gefunden wird, stellt sich oben ein deutliches Maximum kurz vor Sonnenaufgang und ein Nachmittagsminimum ein. Im besonderen besteht aber auch eine wesentliche Abhängigkeit der Zerstreuung von den verschiedenen meteorologischen Faktoren; sie steigt z. B. bis zu einer Temperatur von 4 ^{0} C. und nimmt bei weiter wachsender Temperatur rasch ab; besonders vermindert steigende Temperatur im Tale die Zerstreuung auf dem Gipfel. Diese Beobachtung ist gerade das Gegenteil von dem in der Ebene gefundenen Verhalten, wo die Zer-

streuung mit wachsender Temperatur ebenfalls zunimmt. Eine Erklärung hierfür dürfte in der Annahme aufsteigender und absteigender Luftströme gegeben sein, indem bei steigender Temperatur der ionenreichen Höhenluft ionenarme Talluft beigemengt und dadurch die Zerstreuung herabgedrückt würde; das Umgekehrte wäre dann bei sinkender Temperatur zu erwarten, wie es in der Tat zutrifft. Damit ist aber die Vorstellung sehr wahrscheinlich gemacht, dass als Ursache der Leitfähigkeit jener hohen Luftschichten die ultraviolette Strahlung der Sonne anzusehen ist, während im Tale wohl der Einfluss radioaktiver Strahlung vorherrscht.

Weniger leicht lässt sich mit diesen Überlegungen die Abhängigkeit des Quotienten der Zerstreuungsgrössen für beide Elektrizitäten von meteorologischen Faktoren deuten. A. Becker.

265. Moreau, G. — *„Sur les mobilités des ions des vapeurs salines.“* C. R., t. 141, p. 1225—1227, 1905.

L'auteur applique à la détermination de mobilités la formule suivante:

$$k = \frac{2\,e}{(1+x)^2\,s^2}\sqrt{\frac{1}{2\,\pi\,\varrho\,\omega}\left(1+\frac{1}{x^2}\right)} \qquad (1)$$

dans laquelle:

k et e désignent la mobilité et la charge d'un ion:

ω et ϱ la pression et la masse du gaz par unité de volume:

x le rapport du diamètre de l'ion à celui d'une molécule près égal à s.

La valeur de k est en outre multiplié par le facteur $^3/_4$ (Langevin, Ann. de Chimie et de Physique, Juin 1905).

Pour les sels de potassium étudiés (KCl, KJ, KBr, KNO_3) on trouve expérimentalement comme moyenne

$$k = 0{,}39;$$

la formule exige 0,33.

On en déduit entre 70 et 170° pour x des valeurs comprises entre 5 et 15; ce résultat indique que les ions se comportent comme formés d'un centre électrisé de la grosseur d'un molécule de gaz, entouré de 2 à 7 couches de molécules. Quand la température s'abaisse x augmente et indique de 10 à 20 couches de molécules autour de l'ion. Il paraît ainsi y avoir condensation de la vapeur d'eau ou du sel autour de centre électrisé.

C. Marie.

266. Friedel, J. — *„Experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung.“* Inaug.-Dissert., Leipzig; Leipz. Ber. 57, p. 315, 1905; Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 1031—1047, 1905.

Auf theoretischem Wege hatte Wiener gefunden: Ein Körper, der aus zwei Stoffen von verschiedenen Brechungskoeffizienten besteht, die in parallelen Schichten jeweils konstanter und im Vergleich zur Lichtwellenlänge kleinen Dicke miteinander abwechseln, soll sich wie ein einachsiger Kristall verhalten, dessen optische Achse senkrecht zu den Schichten steht. Die experimentelle Prüfung dieser Theorie bildet den Inhalt vorliegender Arbeit. Die Herstellung der Schichtkörper geschah durch Anwendung des Verfahrens der Kathodenzerstäubung. Auf eine Glasplatte wurden abwechselnd dünne Silber- und Kupferschichten niedergeschlagen, und das Ganze wurde durch Einwirkung von Joddampf in das Jodid bezw. Jodür übergeführt. Die Körper bestanden also aus einer grossen Anzahl dünner Schichten von AgJ und CuJ. Die Dicken der einzelnen Lamellen lagen zwischen 15,9 $\mu\mu$ und 42,5 $\mu\mu$.

Die ausgeführten Messungen ergaben innerhalb der Beobachtungsfehler gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, sodass die Richtigkeit der Wiener'schen Theorie als bestätigt gelten kann.

Autoreferat.

267. **Schmitz,** H. E. — *„Der thermoelektrische Stromkreis dreier Metalle."* Physik. ZS., Bd. 6, S. 443—445, 1905.

Es wird die elektromotorische Kraft eines aus 3 Metallen bestehenden Kreises als Summe der elektromotorischen Kräfte an den einzelnen Lötstellen unter einigen einfachen Voraussetzungen berechnet und mit dem für Neusilber, Kupfer und Eisen gefundenen experimentellen Resultat in Übereinstimmung gefunden.

A. Becker.

268. **Pellat,** H. — *„Action d'un champ magnétique sur les rayons de Goldstein (Kanalstrahlen)."* C. R., t. 141, p. 1008—1010, 1905.

L'auteur décrit un certain nombre de phénomènes observés quand on soumet les rayons de Goldstein à l'action d'un champ magnétique variable. L'explication théorique de ces phénomènes sera l'objet d'une publication ultérieure.

C. Marie.

269. **Pflüger,** A. — *„Zur Deutung des Erdmagnetismus."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 415—416, 1905.

Nach einer Berechnung des Herrn Bucherer findet sich für die Tangentialkomponente der magnetischen Intensität ausserhalb einer rotierenden Kugel mit gleichförmig verteilter Oberflächenladung der Wert

$$H = -\frac{R^2 e w \sin\beta}{12 \pi v r^3},$$

wo R der Kugelradius, r der von einem Punkt der Drehachse gezogene Radiusvektor, β der Winkel, welchen r mit der positiven Richtung der Drehachse macht, e die elektrische Gesamtladung elektrostatisch gemessen, w die Winkelgeschwindigkeit und v die Lichtgeschwindigkeit ist. Der Verf. betrachtet nun die Erde als eine solche mit gleichförmig verteilter Oberflächenladung versehene rotierende Kugel und untersucht, ob ihr magnetisches Feld nach dieser Vorstellung aus ihrer Ladung erklärt werden könnte. Er findet, dass die zur Hervorrufung des Erdfeldes am Äquator nach dieser Auffassung nötige Erdladung etwa $3 \cdot 10^{24}$ elektrostat. Einheiten negativer Elektrizität betragen müsste. Da Exner die Gesamtladung der Erde aus dem Potentialgefälle der Atmosphäre zu $-2 \cdot 10^{16}$ elektrost. Einheiten berechnet hat, so ist zu schliessen, dass das beobachtete erdmagnetische Feld nicht seine Ursache in der Rotation der Erdladung haben kann.

A. Becker.

Stöchiometrie.

270. **Jones,** Harry C. — *„The Atomic Weight of Radium and the Periodic System."* Amer. Chem. Journ., 34, p. 467 (1905); Phil. Mag. (1906).

Two values have been obtained for the atomic weight of radium 225 and 257,8. The first is based on the analysis of radium bromide by Mme. Curie; the latter upon relations between the spectral lines worked out by Runge and Precht.

The object of this paper is to point out that the higher value falls in just as well with the Periodic System as the lower value.

If the higher value should be shown to be correct, radium will fall in group II, series thirteen, by itself.

It is also pointed out that we should expect to find radium in a series by itself — its properties being so different from that of any other known element.

It is self-luminous; it can charge itself electrically; it can give out enormous quantities of heat; it is unstable, breaking down into a number of things, one of them being the element helium.

These properties alone would differentiate radium sharply from all other common elements, and it would be more in accordance with the spirit of the Periodic System to find it in a position by itself.

The value 257,8 would also place radium in group II, along with barium, to which it is so closely related chemically. Radium would fall directly under mercury but we do not know that the subseries exist with the elements with such large atomic weights. The Author.

271. Brill, Otto. — *„Über Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden."* ZS. f. anorg. Ch., Bd. 47, p. 464—477, 1905.

Im ersten Teile dieser Arbeit wird die übliche Sulfatmethode zur Bestimmung der Atomgewichte der seltenen Erden einer eingehenden Überprüfung unterzogen. Mit Hilfe der Nernstschen Mikrowage, die eine sofortige Wägung der stark hygroskopischen Sulfate erlaubt und mit Hilfe eines elektrischen Ofens, (wodurch genaue Konstanthaltung der Temperatur ermöglicht wird), wird gezeigt, dass die Krüssschen Temperaturangaben unrichtig sind und dass man nicht bei 350°, sondern bei ca. 460° erhitzen muss, um die sauren Sulfate in neutrale überzuführen.

Der Verlauf der Zersetzung der neutralen Sulfate wird ferner an der Hand von je 2—3 mg sehr reiner Präparate von seltenen Erden untersucht und gezeigt, dass sich zunächst basische Sulfate von der Form

$$R_2^{III}O_3 \cdot SO_3$$

bilden. Diese basischen Sulfate von Y, Yb, Er, La und Sa werden dargestellt und beschrieben. Die Reihenfolge der Dissoziationstemperaturen dieser Verbindungen gibt einen Massstab für die Basizität der seltenen Erden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird eine Methode zur raschen Bestimmung des Atomgewichtes, namentlich der mittleren Atomgewichte von Gemischen von seltenen Erden mit Hilfe der Mikrowage ausgearbeitet und deren Verwendbarkeit an je 2—3 Milligramm von einer Reihe von reinen Präparaten und Gemischen gezeigt. Autoreferat.

272. Reinganum, M. — *„Dichtebestimmung des Chlors bei hohen Temperaturen."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 514—516, 1905.

Es wird ein Apparat und einige Versuche beschrieben zur Festsetzung der Dissoziation der Halogengase bei hohen Temperaturen. Die Methode ist der bekannten V. Meyerschen Luftverdrängungsmethode ähnlich. Ein Quarzluftthermometergefäss von etwa 160 ccm Inhalt setzt sich in eine geradlinige Kapillare fort, an die eine Glaskapillare mit Siegellack angefügt ist, welche sich oben zu einem zweiten Gefäss von ca. 250 ccm Inhalt erweitert. Dasselbe ist mit einem Glasmantel umgeben, der es ermöglicht, durch Durchleiten von Dampf oder Einfüllen einer erhitzten Flüssigkeit daselbst eine konstante Temperatur herzustellen. Mit Hilfe einer an der Glaskapillare angesetzten engen Zweigröhre und einiger Mehrweg-

hähne wird das Quarzgefäss evakuiert und darauf zunächst mit Luft gefüllt; ebenso wird das zweite Gefäss mit Luft gefüllt. Wird dann das erstere mittelst eines elektrischen Ofens auf eine an einem eingeführten Platin-Platinrhodiumelement ablesbare Temperatur erhitzt und die Verbindung der beiden Gefässe hergestellt, so dehnt sich die stark erhitzte Luft aus und verdrängt eine entsprechende Luftmenge aus dem grösseren Gefäss. Dieselbe wird in einer Wanne aufgefangen und durch Wägung möglichst genau bestimmt. Wird darauf derselbe Versuch mit einem der zu untersuchenden Gase im Quarzgefäss und derselben Temperatur ausgeführt, so weist die Differenz der in beiden Fällen verdrängten Luftmengen auf die Grösse der Dissoziation des betreffenden Gases hin. Der Verf. findet vorläufig für Chlor, dass bei 1137 ^{0} C noch keine merkliche Dissoziation stattfindet. Die Versuche werden fortgesetzt. A. Becker.

273. **Guntz,** A. et **Basset jun.,** Henry. — „*Sur la sublimation du platine en dessous de son point de fusion.*" Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 1306 à 1308, 1905.

Les auteurs ont constaté en examinant de vieux fours électriques à résistance de platine que le métal s'était volatilisé partiellement et déposé dans la brasque à l'état cristallisé.

Le platine se sublime donc nettement à des températures qui ont atteint au plus 1300 ^{0} et la perte pour 600 heures de chaufte atteint $5^0/_0$ environ du poids du fil. C. Marie.

274. **Morse,** H. N. and **Frazer,** J. C. W. — „*The Osmotic Pressure and Freezing Points of Solutions of Cane Sugar.*" Amer. Chem. Journ., vol. XXXIV, p. 1—99, 1905.

The authors, with the aid of the electrolytically deposited semipermeable membranes described by Morse and Horn (Amer. Chem. Journ., 26, p. 80) had previously obtained pressures of over 30 atmospheres (Amer. Chem. Journ., 28, p. 1) in porous cells which had been made for them at the potteries, and it was supposed by them that they could proceed, without further delay to the measurement of osmotic pressure. But it soon appeared that the problem of the character of the porous wall on which the membrane is deposited must be worked out and the essential conditions determined before any satisfactory progress could be made. This conclusion was reached after an examination of over 500 cells which were furnished at various times by different potteries. Not one of these proved to be satisfactory in all respects. Accordingly the authors undertook a study of the microscopic structure of the cells which they had tested with a view to discovering what texture of porous wall is essential to the successful measurement of osmotic pressure. This work is unfinished, and an account of it is therefore reserved for future publication. Enough had been learned, however, to enable the authors to produce in the laboratory a few cells of almost ideal excellence, and with these they proceeded to measure the osmotic pressure of thirteen concentrations of cane sugar solutions.

The calibration of the manometers which were employed, the method of assembling the different parts of the apparatus, the manipulation, and the measures taken to secure proper conditions of temperature and correct readings of pressure are all described in considerable detail in the original paper, and cannot be adequately reproduced in an abstract.

… of the osmotic pressure of … to the results a considerable … that the mass of the solvent … been unsuspected hitherto. It was … the substance, dissolved in water … the normal standard for osmotic … a gram-molecular weight of cane …lved in 1000 grams of water, i. e. which has the unit volume, 1 liter, …num density, its osmotic pressure, … be in quite close accord with the …molecular weight of hydrogen would …rature, if its volume were reduced to …ume which the unit mass of the solvent … of greatest density.

…sures of solutions ranging in concentration from … weight of sugar, in 1000 grams of water, were …sults were all reasonably in accord with the hypothesis …smotic pressure obeys the laws of gases, pro- … the standard for the solvent, the fixed mass of 1000 …

… as stated above, were all made by dissolving a gram- … of cane sugar, or some decimal part thereof, in 1000 … water. The sugar used was rock candy.

… solutions made by dissolving a gram-molecular weight of sugar, … decimal part of the same, in 1000 grams of water, are called … normal by the authors to distinguish them from volume-normal … i. e. those which are made by dissolving the given weight of … in water and diluting to a liter volume.

The concentrations of solution whose osmotic pressure was measured were the following: 0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80 weight-normal, 0.89101 weight-normal (0.75 volume-normal), 0.90, 1.00 weight normal.

All the determinations, except those of the 0.89101 and the 0.90 weight normal solutions were duplicated, and with the normal solution three determinations were made.

All the data connected with these experiments are given in a series of 25 tables. There are also included in the tables the molecular weights of cane sugar which were calculated from the observed osmotic pressures by the equation

$$M = W\left(\frac{22.488 + 0.0824\ t}{P}\right),$$

in which M is the molecular weight; W, the weight of sugar dissolved in 1000 grams of water; P, the observed osmotic pressure; t, the temperature of the solution; 22.488, the pressure, in atmospheres, which a gram-molecular weight of hydrogen would exert in the locality of the experiments if its volume were reduced, at 0°, to a volume of one liter; and

$$0.0824 = \frac{22.488}{273},$$

i. e., the accepted temperature coefficient of osmotic pressure.

These tables are too elaborate for reproduction in an abstract, therefore only a summary of the results is given.

Summary of Results.

		Weight-normal concentration of solution	Osmotic pressure, observed (Atmospheres)	Gas pressure calculated for same temperature (Atmospheres)	Difference between observed and calculated	Molecular weight calculated from observed pressure
Experiment	I	0,05	1,28	1.21	0,07	324.0
„	II	0.05	1,25	1.21	0,04	331.7
„	I	0,10	2.43	2.40	0.03	337.0
„	II	0.10	2.44	2,40	0.04	336.0
„	I	0.20	4.77	4.83	—0.06	347,1
„	II	0,20	4,70	4,84	—0,14	342.6
„	I	0.25	6.13	6.10	0,03	340,6
„	II	0.25	5,98	6,06	—0,08	347,2
„	I	0,30	7,23	7,22	0,01	342,0
„	II	0,30	7,23	7.18	0.05	340,2
„	I	0,40	9,52	9,62	—0,10	345,8
„	II	0,40	9.72	9,68	0,04	341,1
„	I	0,50	12.01	12,10	— 0,09	344,5
„	II	0,50	12,15	12,08	0,07	340.4
„	I	0.60	14.33	14,56	—0,23	347,7
„	II	0.60	14.48	14,70	—0.22	347.5
„	I	0,70	16.79	16,90	— 0,11	344,7
„	II	0.70	17,02	17.16	—0.14	345,0
„	I	0.80	19.37	19.17	0,20	339,0
„	II	0.80	19,50	19,30	0.20	338,5
„	I	0,89101	21,20	21,46	—0,26	346,5
„	I	0.90	21,84	21,71	0,13	340,1
„	I	1,00	24,76	24.43	0,33	337,8
„	II	1.00	24,46	24,33	0,13	340,5
„	III	1,00	24,35	24,27	0,08	341,1

The authors state the conclusions which they draw from their results in the following words:

„The results which we have obtained in the measurement of the osmotic pressure of cane-sugar solutions may be summarized in the following words: Cane-sugar, dissolved in water, exerts an osmotic pressure equal to that which it would exert if it were gasified at the same temperature and the volume of the gas were reduced to that of the solvent in the pure state. In other words, dissolved cane-sugar exerts an osmotic pressure throughout the larger volume of the solution equal to that which, as a gas, it would exert if confined to the smaller volume of the pure solvent. Stated in this way, all of the thirteen concentrations which have been tested conform to the rule, and no abnormalities appear. Whether the correct standard is the volume of the solvent at the temperature of maximum density, or at the temperature at which the osmotic pressure is

measured, will have to be determined by future investigation. The margin of experimental error is still too great to enable us to discriminate between these two possible magnitudes."

The recognition of the fact that the volume relations of solvent and solution play such an important part in the osmotic pressure of cane-sugar solutions led to the suggestion that the so-called abnormal freezing-points of the higher concentrations of the same solutions may, in some way, be dependent on, or related to, the degree of the distension of the solvent by the dissolved matter. Accordingly we determined the freezing-points and the density, at zero or slightly below, of all except two of the concentrations, the osmotic pressure of which had been measured. This work is of such recent date that we have not yet been able to develop, except in a superficial manner, the relations which were found to hold between osmotic pressure on the one side and the depressions of the freezing-point on the other. It is, however, already clear that, in the solution of the problem of abnormal freezing-points, some assistance may be expected from a consideration of the relative weights of equal volumes of solvent and solution.

Some of the relations which have appeared will be pointed out:

Let N = the concentration of the solution according to the weight-normal standard, i. e., the proportion of a gram-molecular weight of sugar which is dissolved in 1,000 grams of water.

Let D = the density of the solution at its freezing-point, i. e., the relative weights of equal volumes of solution and pure solvent near the temperature of freezing.

Let Δ = the observed depression of the freezing-point.

Let Δ_1 = the calculated depression of the freezing-point.

Then $\Delta_1 = 1{,}85$ N.D for all concentrations.

The verification of the rule will be found in the following table:

N	D	Δ_1 (1,85 N.D)	Δ
0,10	1,0129	0,187°	0,187°
0,20	1,0257	0,379°	0,373°
0,30	1,0380	0,576°	0,574°
0,40	1,0497	0,777°	0,776°
0,50	1,0611	0,981°	0,970°
0,60	1,0717	1,189°	1,187°
0,70	1,0825	1,401°	1,398°
0,80	1,0918	1,616°	1,612°
0,90	1,1016	1,834°	1,837°
1,00	1,1110	2,060°	2,082°
1,26806	1,1340	2,660°	2,660°

A somewhat different aspect of the problem is presented when we consider the apparent influence of the density of the solution upon the equivalence of the freezing-point lowering to osmotic pressure at the temperature of freezing.

Let D = the density — as compared with water at 0° — of any weight-normal cane-sugar solution near its freezing-point.

Let Δ = the observed lowering of its freezing-point.

Let P = the theoretical osmotic pressure of the solution at 0°.

Then with the aid of the equation

$$\frac{\Delta}{PD} = 0{,}082$$

it is possible to calculate, very closely, either the osmotic pressure or the depression of the freezing-point of any solution when the other values are known. If the osmotic pressure is known, the depression of the freezing-point will be found by the equation

$$\Delta = 0{,}082 \times P \times D.$$

Or, if the depression of the freezing-point of a cane-sugar solution is known, the osmotic pressure of the solution, at 0^0, can be calculated by the equation

$$P = \frac{\Delta}{0{,}082 \times D}.$$

The verification of these equations will be found in the following tables:

Concentration	Osmotic pressure at 0^0	Density of solution at its freezing-point	Observed lowering of freezing-point	Osmotic pressure at $0^0 \times$ density $\times$ 0,082
0,1	2,25	1,0129	0,187°	0,187
0,2	4,50	1,0257	0,373°	0,378
0,3	6,75	1,0380	0,574°	0,574
0,4	9,00	1,0497	0,776°	0,774
0,5	11,24	1,0611	0,969°	0,978
0,6	13,49	1,0717	1,187°	1,185
0,7	15,74	1,0825	1,398°	1,397
0,8	17,99	1,0918	1,612°	1,610
0,9	20,24	1,1016	1,837°	1,828
1,0	22,49	1,1110	2,082°	2,049
1,26806	28,76	1,1340	2,660°	2,674

Concentration	Observed lowering of freezing-point	Density of solutions at the freezing-point	Theoretical gas or osmotic pressure at 0^0	Values of $\frac{\Delta}{0{,}082D}$ i. e., calculated osmotic pressures
0,1	0,187°	1,0129	2,25	2,25
0,2	0,373°	1,0257	4,50	4,43
0,3	0,574°	1,0380	6,75	6,74
0,4	0,776°	1,0497	9,00	9,01
0,5	0,969°	1,0611	11,24	11,13
0,6	1,187°	1,0717	13,49	13,50
0,7	1,398°	1,0825	15,74	15,75
0,8	1,612°	1,0918	17,99	18,00
0,9	1,837°	1,1016	20,24	20,33
1,0	2,082°	1,1110	22,49	22,85
1,26806	2,660°	1,1340	28,76	28,82

New Semi-Permeable Membranes.

It was stated by one of us, in a preliminary communication (Am. Chem. Journ., 29, p. 173), that the electrolytic process is adapted to the deposition, upon or within porous walls, of nearly every kind of precipitate which can be formed from electrolytes in solution and that we were, therefore, in a position to test a variety of insoluble or slightly soluble substances with respect to their possession of the semi-permeable character.

The following substances have thus far been found to exhibit decided osmotic activity, and some of them to a degree which promises future usefulness in the measurement of pressure:

Aluminium hydroxide	Cobalt cobalticyanide
Ferric „	Nickel „
Ferric phosphate	Ferrous „
Uranyl „	Copper „
Cupric „	Zinc „
Uranyl ferrocyanide	Cadmium „
Stannous „	Manganese „
Cadmium „	
Zinc „	
Nickel „	

These compounds, as well as some others which appear less promising, will now be tested by actual use in the measurement of osmotic pressure.

(Johns Hopkins University.) Authors (H. N. Morse).

275. Meyer, Kurt. — *„Über die Diffusion in Gallerten."* Hofmeisters Beitr., Bd. VII, p. 393—410. 1905.

Verf. lässt NaCl-Lösungen in Gelatine- und Eiereiweisscylinder diffundieren und bestimmt den Salzgehalt in den einzelnen Schichten der Cylinder. Es zeigt sich, ebenso bei Versuchen, Kaliumchromat in Gelatine hineindiffundieren zu lassen, entgegen älteren Behauptungen, dass mit steigender Konzentration der Gallerte der Diffusionsweg (bis zu 30—50 %) abnimmt, d. h. der diffundierende Stoff in gleicher Zeit weniger tief in die Gallerte eindringt. Da das NaCl eine besonders leichte Diffusibilität in Gelatine zeigt, werden die Versuche mit NaBr wiederholt mit dem gleichen Resultat.

Von den verschiedenen Salzen (NaCl, NaBr, NaJ, Na_2SO_4) diffundiert eine verschieden grosse Gewichtsmenge in der Zeiteinheit (Diffusionsmenge) in die Gallerte hinein, abhängig vom selektiven Absorptionsvermögen der Gallerte. Diese Diffusionsmenge bleibt aber bei steigender Konzentration der Gallerte konstant, während der Diffusionsweg abnimmt.

Physiol. Chem. Inst., Strassburg. H. Aron.

276. Moureu, C. — *„Refraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique."* C. R., t. 141, p. 892—895, 1905.

L'examen comparatif des résultats obtenus permet les conclusions suivantes:

1. L'exaltation de la réfraction moléculaire croît très notablement à mesure que les radicaux entrant dans les molécules sont plus électronégatifs.
2. La contiguïté immédiate des groupements négatifs à la liaison acétylénique paraît être la condition de leur influence sur l'exaltation de la réfraction moléculaire.

3. Les exaltations de la dispersion sont beaucoup plus élevées chez les composés aromatiques que dans la série grasse.

C. Marie.

Chemische Mechanik.

277. **Charpy**, Georges. — *„Sur le diagramme d'équilibre des alliages fer-carbone.“* C. R., t. 141, p. 948—950, 1905.

L'étude du refroidissement et de son influence sur la composition finale du métal amène aux conclusions suivantes:

1. La solidification du mélange eutectique, cémentite-cristaux mixtes, se produit vers 1150° et non vers 1050° comme on l'a admis le plus souvent jusqu'ici.
2. Que la solidification du mélange eutectique, graphite-cristaux mixtes, se produit à une température légèrement supérieure et qui ne doit différer de la précédente que de 10° à 15°.
3. Que, suivant les conditions du refroidissement et en particulier suivant la vitesse, on obtient la solidification de l'un ou de l'autre de ces mélanges eutectiques, mais non des deux successivement.

Ces observations jointes à d'autres antérieures conduisent à modifier le diagramme de Backhuis-Roozeboom qui représente les équilibres des systèmes fer-carbone; on trouvera dans le mémoire le diagramme modifié.

C. Marie.

278. **Senter**, George. — *„Berichtigung zu der Abhandlung: Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkt der Diffusion.“* ZS. f. physikal. Chem., Bd. 53, p. 604, 1905.

Verf. bedauert, Herrn Prof. Nernst in seiner Arbeit (cf. Phys.-chem. C., II, No. 1128) irrtümlicherweise die Meinung zugeschrieben zu haben, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion von der Diffusion der reagierenden Stoffe zum Katalysator auch auf den katalytischen Zerfall des H_2O_2 durch kolloidales Pt übertragen zu wollen, während Herrn Prof. Nernst sich vorsichtiger ausgesprochen hat.

H. Aron.

279. **Craw**, J. A. — *„On the mechanisme of agglutination.“* Journ. of Hygiene, Bd. V, p. 113—128, 1905. S.-A.

Von den Ansichten der verschiedenen Autoren über die Natur des Agglutinationsprozesses erscheinen Verf. die von Pfeiffer, Emmerich, Löw, Gruber u. a. unzureichend, er stimmt vielmehr der Bordetschen Auffassung zu, nach welcher der Agglutinationsvorgang aus einer Fixation und darauffolgender Aggregation besteht. Die Arrheniussche Annahme (cf. Phys.-chem. C., I, p. 490), dass die Gasgesetze auf die Verteilung von Agglutinin zwischen Bacillen und Medium anwendbar sind, wird widerlegt. Die Arrheniussche Formel für die Verteilung von Agglutinin stellt nur einen besonderen Fall einer allgemeinen Formel für alle Adsorptionsvorgänge dar. Die Aufnahme von Agglutinin ist ein Adsorptionsvorgang, wie schon der Wechsel in den Arrheniusschen Konstanten zeigt. Auch die experimentellen Versuche am Bacillus typhosus sprechen gegen die Arrheniussche Formel. Der Gleichgewichtszustand, der erreicht wird, hängt davon ab, in welcher Zeit die Bakterienemulsion zum Serum gefügt wird. Wahrscheinlich hat auch der Zellinhalt für die Fixierung Bedeutung, da gewaschene Zellmembranen weniger agglutiniert werden.

Lister Inst. of prevent. Med. H. Aron.

280. Craw, J. A. — *„Über die physikalische Chemie der Toxin-Antitoxinreaktion unter besonderer Berücksichtigung der Neutralisation von Lysin durch Antilysin.“* ZS. f. physikal. Chem., Bd. 52, p. 569—586, 1905.

Megatheriumlysin geht durch einen Gelatinefilter und ist durch Gelatine diffundierbar, Megatheriumantilysin nicht. Das Filtrieren und Diffundieren von Gemischen zeigt, dass freies Lysin in neutralen Mischungen und in solchen mit einem Überschusse von Antilysin vorhanden ist, freies Antilysin in neutralen und solchen, die einen Überschuss von Lysin enthalten. Die Reaktion zwischen Lysin und Antilysin ist zum mindesten teilweise umkehrbar, wenn ein Überschuss von Antilysin zugegen ist; bei einem Überschusse von Lysin stellen sich leicht falsche Gleichgewichte ein.

Da das Antilysin ein typisches Kolloid ist, Lysin aber nicht, die wirksame Masse des Lysins demnach sich mit der Konzentration ändert, die des Antilysins aber nicht, kann das Massenwirkungsgesetz keine Anwendung finden. Die Neutralisationsgleichung von Arrhenius und Madsen hat keine Gültigkeit für multiple Gemische.

Das Entfernen von Lysin aus einer Lösung durch Antilysin lässt keine Erklärung als rein chemischer Vorgang zu, sondern ähnelt mehr gewissen Adsorptionserscheinungen ähnlich der Agglutination und es erscheint Verf. nicht ausgeschlossen, dass sich irgend eine Adsorptionsformel für die Fixierung von Lysinen durch ihre Antikörper auffinden lässt.

Lister Inst. of prevent. Med. H. Aron.

281. Laqueur, Ernst. — *„Über das Kaseïn als Säure und seine Unterschiede gegen das durch Lab veränderte Kaseïn (Parakaseïn). Theorie der Labwirkung.“* Hofmeisters Beitr., Bd. 7, p. 273—297, 1905.

Verf. hat die Frage zu entscheiden versucht, ob in den für Phenolphtaleïn sauren Lösungen von Kaseïn in Lauge, welche allein für Lab angreifbar sind, Lösungen saurer (Natrium-) Salze, wie vielfach behauptet wird, vorliegen oder nur Mischungen des neutralen Salzes und der Säure. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergaben, dass die Leitfähigkeitskurven der neutralen und sauren Kaseïnlösungen übereinstimmen, eine Erscheinung, die ebenso für wie gegen die Existenz saurer Salze sprechen kann. Dagegen zeigt die Messung der inneren Reibung, dass die Annahme saurer Ionen in den sauren Lösungen zu Recht besteht. Nach Arrhenius ist $\frac{\log \eta}{n} = \log A$, wo A eine von der Natur des gelösten Stoffes abhängige Konstante, η die innere Reibung und n die Normalität bedeutet. Verf. berechnet noch eine zweite Konstante $\log B = \frac{\log \eta}{\text{Proc. Kaseïngehalt}}$ und findet nun, dass diese Konstante in den sauren Salzen annähernd gleich ist wie in den neutralen Lösungen, die Konstante $\log A = \frac{\log \eta}{n}$ (n Normalität an Natrium) doppelt so gross ist. Da jedes Kaseïnmolekül in beiden Fällen den gleichen Einfluss auf die innere Reibung hat, muss es auch in den sauren Lösungen als Ion enthalten sein. Messungen bei steigendem Laugenzusatz zeigen, dass zwischen den sauren und neutralen Salzen kein wesentlicher Unterschied besteht, vielmehr alle Kaseïnsalze ein Gemisch von Kaseïnionen (mit verschiedenem elektrolytisch abspaltbaren H-Gehalt) und ungespaltenem (durch Hydrolyse entstandenen) Kaseïn dar. Da bei

steigendem Laugenzusatz sich scharf ausgezeichnete Punkte nicht finden, soll man die Bezeichnung Mono-, Di-, Tri-Kaseïne fallen lassen; besonders ist ein sekundäres Salz mit Eigenschaften, die es allein befähigen sollen, durch Lab verändert zu werden, nicht nachzuweisen.

Ferner hat Verf. versucht, mit den physikalisch-chemischen Methoden Unterschiede zwischen Lösungen des Kaseïns und solchen, auf die Lab gewirkt hatte, des Parakaseïns, zu gewinnen. Die spezifische Leitfähigkeit letzterer ist nur unwesentlich im Mittel um 2,17 % höher, in Übereinstimmung mit der titrimetrisch festzustellenden Azidität, die für beide Lösungen ungefähr die gleiche ist. Beträchtliche Unterschiede zeigt dagegen die innere Reibung, für Parakaseïn bis 20 % geringer. Auf die Umwandlung des Kaseïns durch Lab ist die Reaktion von Einfluss, weil schon durch eine geringe Menge von OH-Ionen das Labferment zerstört wird.

Für die Theorie der Labwirkung folgert Verf. aus seinen Versuchen, dass die zweiphasige Natur des Gerinnungsprozesses (1. Phase Ausfällung, 2. Gerinnung, und nur diese erfordert Kalziumionen) absolut sicher gestellt ist, da Lab auf Kaseïn ohne Anwesenheit von Ca wirkt. Ferner neigt er der Auffassung zu, dass Lab spaltend auf das Kaseïnmolekül und nicht synthetisch wirke.

Chem. Laborat. d. Physiol. Inst. Breslau. H. Aron.

282. **Chauvenet** et **Oechsner de Coninck**. — „*Action du glucose sur l'acide sélénieux.*" C. R., t. 141, p. 1234—1235, 1905.

Dans la reduction de SeO_2 par le glucose il se produit une variété de sélénium rouge, amorphe, insoluble dans CS_2 et dont l'état physique parait voisin de l'état colloïdal; à 100 ° il se transforme partiellement en sélénium noir. C. Marie.

283. **McKenzie**, A. and **Thompson**, H. B. — „*Racemisation Phenomena during the Hydrolysis of Optically Active Menthyl and Bornyl Esters by Alkali.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 1004—1022, 1905.

The following table contains a summary of the results obtained when the l-menthyl and l-bornyl esters of a number of inactive acids were submitted to fractional hydrolysis, by being heated first with an amount of alkali insufficient for complete hydrolysis, and the mixture of esters, which survived the attack of the alkali in the initial hydrolysis, then hydrolysed by an excess of alkali:

	Sign of rotation of acid from initial hydrolysis	Sign of rotation of acid from final hydrolysis
l-Menthyl dl-phenylethoxyacetate . .	—	—
l-Bornyl dl-phenylethoxyacetate . . .	—	—
l-Bornyl dl-mandelate	—	inactive
l-Bornyl dl-lactate	inactive	—
l-Menthyl dl-lactate	+	—
l-Menthyl dl-α-ethoxypropionate . .	—	+
l-Bornyl dl-α-ethoxypropionate . . .	+	—

No resolution was effected with l-menthyl dl-α-hydroxybutyrate, l-bornyl dl-α-hydroxybutyrate, and l-menthyl dl-β-hydroxybutyrate.

The authors discuss the racemising effect of the alkali during the hydrolysis of the esters examined. E. W. Lewis.

Elektrochemie.

284. **Mewes**, R. — *„Einige Bemerkungen über den zweiten Hauptsatz mit besonderer Berücksichtigung seiner Beziehung zur Theorie der Elektrolyse.“* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 74—78, 115—119, 1905.

Aus einigen früheren Arbeiten des Verfs. „geht hervor, dass die auf dem alten Gay-Lussac'schen Gesetze beruhende Clapeyronsche Gleichung nicht richtig ist, und demgemäss der darauf sich stützende zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gleichfalls nicht prinzipiell richtig sein kann“. Verf. stellt für den Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses eine „verbesserte“ Formel auf und diskutiert auf Grund derselben den Wirkungsgrad verschiedener Gasmotoren. „Was zuerst die Aufmerksamkeit anregt, wenn man den Wortlaut des zweiten Hauptsatzes liest, ist der erste allgemeine Satz, nach welchem ‚die mechanische Arbeit der Wärme unabhängig von dem arbeitenden Körper ist‘. Dieser Satz wird heute noch als richtig zugegeben, lässt sich aber nicht aufrecht erhalten.“ „Jedenfalls geht sowohl aus Casalongas als auch aus Mewes Arbeiten soviel mit Sicherheit hervor, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in der Clausiusschen Fassung nicht richtig ist. Dieser Satz darf daher weder bei der Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Wärmekraftmaschinen noch auch in der Elektrolyse zur Beurteilung und Erklärung elektrolytischer Arbeitsvorgänge“ in Anwendung kommen (! — Ref.).

E. Abel.

285. **Brochet**, A. et **Petit**, J. — *„Contribution à l'étude de l'électrolyse par courant alternatif.“* Ann. d. Chim. et de Phys. (8), t. 5, p. 307 à 343, 1905.

Les conclusions générales de ce mémoire sont les suivantes:

1. Le courant redressé peut avoir dans certains cas une action différente de celle du courant continu ordinaire du fait de la variation de la densité de courant. C'est ainsi qu'il provoque la dissolution anodique du platine dans l'acide sulfurique et active la désagrégation d'une cathode de même métal en milieu alcalin et sa dissolution en présence d'un cyanure. Vraisemblablement un courant fréquemment interrompu se comportera de la même façon comme nous l'avons observé pour le courant sur le circuit duquel se trouve un interrupteur de Wehnelt. Un interrupteur mécanique ou à mercure donnera également un courant d'allure plus ou moins irrégulière comme dans le cas d'un inverseur et produira des réactions analogues au courant redressé. Il est admissible que d'autres réactions puissent également être influencées par cette variation de densité de courant.
2. Le courant alternatif sinusoïdal et le courant alternatif produit par un inverseur ont la même action électrolytique. Il en est de même d'ailleurs pour le courant secondaire d'un transformateur dans lequel un circuit primaire contient un interrupteur de Wehnelt. Cependant, dans le cas présent, si les quantités d'électricité correspondant aux deux parties d'une période sont égales, l'intensité maxima et la durée de chaque partie de la période ne sont pas

identiques, de sorte que l'allure de la courbe n'est pas la même dans les deux cas. C'est ainsi que dans l'électrolyse du cyanure de baryum on constate que la dissolution des deux électrodes de platine est différente.

3. Le courant alternatif n'a pas d'action spécifique. Toutefois peut-on caractériser ainsi l'électrolyse de l'acide sulfurique au moyen d'électrodes en plomb, puisque l'on utilise successivement l'oxydation et la réduction des produits intermédiaires. Il est plus difficile d'assimiler à ce cas la transformation du carbonate d'ammoniaque en urée, les produits intermédiaires étant solubles et la même réaction pouvant se produire avec le courant continu, les produits faisant la navette d'une électrode à l'autre. Dans ces actions du courant alternatif la variation de la densité de courant ne semble pas entrer en ligne de compte en ce qui concerne la nature même de la réaction.
4. Dans certains cas cette variation de densité de courant paraît avoir une influence considérable dans l'électrolyse, mais cela n'est pas spécial au courant alternatif.
5. D'une façon générale les faits observés dans l'électrolyse par courant alternatif sont la résultante des actions anodique et cathodique, se succédant à la même électrode. Les ions libérés pendant une demi-période se trouvent immédiatement en présence d'ions de signes contraires qui tendent à se décharger avec eux pour régénérer l'électrolyte primitif. Il ne se passera donc aucune action. Si l'on veut obtenir un composé différent il faut se placer dans des conditions telles que les premiers ions aient déjà échangé leur charge et se trouvent par suite à l'abri. Les vitesses de réaction ayant une influence considérable, les réactions se produiront d'autant mieux que la fréquence sera plus faible, ce qui donne aux ions libérés le temps de se décharger. Une densité de courant élevée faciliterait également la décharge des ions libres en augmentant leur nombre par unité de surface. Sous ces réactions répétées, la nature de l'électrode varie au cours d'un essai; sa surface tend à devenir spongieuse, de sorte que le système à la fin ne se trouve plus dans le même état qu'au début. La résultante des actions anodique et cathodique n'est plus la même soit du fait de l'action catalytique, soit du fait de la diminution de densité du courant due à la surface spongieuse du métal.
6. Quant à la question de savoir quel peut être l'intérêt de l'électrolyse par courant alternatif, il est encore prématuré d'y répondre; en dehors, évidemment, du point de vue théorique, la plupart des réations que l'on a observées jusqu'à présent, sauf la préparation du platinocyanure de baryum, sont sans application pratique, mais les actions de dissolution du platine et du plomb dans l'acide sulfurique, du platine et du fer dans les cyanures, la modification de la surface des électrodes sont des plus intéressantes et si l'on peut les obtenir au moyen des autres courants, elles sont réalisées beaucoup plus commodément au moyen du courant alternatif lui-même. Si on joint à ces questions celles des soupapes électrolytiques non encore résolues, il est permis d'entrevoir des applications possibles à ce mode spécial d'électrolyse. C. Marie.

286. Brochet, A. et **Petit**, J. — *„Sur l'électrolyse d'acides organiques au moyen du courant alternatif."* C. R., t. 140, p. 442—444, 1905.

Les acides oxalique et formique etudiés donnent les mêmes résultats qu'avec le courant contenu.

Les rendements sont très élevés. C. Marie.

287. Gross, Th. — *„Über die Einwirkung von Wechselstrom auf Elektroden."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 177—178, 1905.

Schickt man Wechselstrom von 120 V., 12 A. und 50 Perioden zwischen Platinelektroden durch eine Lösung von K_2SO_4 in verdünnter Salpetersäure, so hört nach einigen Stunden die Gasentwickelung an den Elektroden vollkommen auf und der Strom fliesst wie durch einen metallischen Leiter. Bei Lageveränderung der symmetrisch gegenüber befindlichen Elektroden setzt wieder Gasentwickelung an. An vorher noch nicht mit Wechselstrom behandelten Platinelektroden findet elektrolytische Gasentwickelung statt. „Es ist anzunehmen, dass im besonderen die kleinere Elektrode durch den Wechselstrom eine Zustandsänderung erleidet", die der Verf. als „Aktivierung" bezeichnet. E. Abel.

288. Schmauss, A. — *„Über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloides im elektrischen Strome."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 628 bis 633, 1905.

Die Abscheidung von Gold und Silber aus wässerigen kolloidalen Lösungen erfolgt nur zum geringsten Teile an der einen Elektrode, die, wie man annehmen darf, mit dem Kolloid entgegengesetzt elektrisch geladen ist. Alles übrige Kolloid fällt bei fortgesetztem Stromdurchgang zwischen den beiden Elektroden aus, in zur einen Elektrode konzentrischen Linien. Diese Ausscheidung ist verursacht durch Einwirkung der mit dem Kolloid entgegengesetzt geladenen Ionen, die als Kondensationskerne für das Kolloid wirken, und bestätigt die Theorie Billitzers, wonach die Reaktion von Kolloiden untereinander und ihr Verhalten gegen Säure und Base ein Ausdruck ihrer elektrischen Ladung ist. Autoreferat.

289. Holtz, W. — *„Sehr ungleiche Elektroden — Ventilzellen — Metallvegetationen."* Physik. ZS., Bd. VI, p. 480—485, 1905.

Der Verf. hat untersucht, in welcher Weise die Stärke des in der einen oder anderen Richtung eine elektrolytische Zersetzungszelle passierenden Stroms von dem Grössenverhältnis der beiden Elektroden abhängt, wenn dieses Verhältnis möglichst gross gewählt ist. Als Zersetzungszelle dient ein kleines Glasgefäss, in das eine grössere Elektrode als Blech von etwa 600 qmm Oberfläche und eine aus gleichem Material bestehende kleinere von nur etwa 3 qmm freier Oberfläche taucht. Die Beobachtung beschränkt sich auf die Messung der Stromstärke, wenn der von 1—12 Leclanché-Elementen gelieferte Strom die Zersetzungszelle und ein Zeigergalvanometer derart durchläuft, dass einmal die kleine und einmal die grössere Elektrode zur Anode bezw. Kathode wird. Die zahlreichen Messungen beziehen sich auf Platin, Kohle, Aluminium, Kupfer, Zinn, Zink, Kadmium, Eisen, Blei, Silber, Nickel, Gold, Magnesium, Kobalt, Antimon, Wismut und Mangan als Elektrodenmaterial, verdünnte Schwefelsäure verschiedener Konzentration oder gesättigte Salzlösungen der betreffenden Metalle als Elektrolyt.

Fast immer zeigt sich bei Umkehr der Stromrichtung eine Änderung der Stromstärke, die aber manchmal sehr schwankend und sehr stark ab-

hängig ist von kleinen zufälligen Einflüssen auf die kleinere Elektrode. In der Hauptsache aber lassen sich einige Gesetzmässigkeiten feststellen, die von Interesse sind. Bei etwa der Hälfte der untersuchten Metalle ist der Strom kleiner, wenn die Anode die kleinere Elektrode ist, bei der anderen Hälfte ist es umgekehrt. Bei manchen Metallen finden beide Fälle abwechselnd statt, wenn die Flüssigkeit oder die Konzentration oder die Spannung verändert wird. Meist ist der Unterschied der Stromstärken für beide Richtungen grösser, wenn die Spannung und Konzentration klein sind. Dabei kann die eine Strömung so gering werden im Vergleich zur entgegengesetzten, dass eine solche Zelle nahezu nur Strom in der einen Richtung hindurchlässt, d. h. eine Ventilzelle ist wie z. B. die schon früher bekannte Aluminiumzelle. Solche Ventilzellen, welche in der Wirksamkeit den letzteren sehr nahe kommen, liefern Eisen, Blei, Nickel, Antimon, Wismut in 1 prozentiger Schwefelsäure bei niedriger Spannung, sowie Kupfer in Kupfersulfat oder Chlorid bei mittlerer Spannung.

Die Ursache der ungleichen Ausschläge liegt wohl immer in einer Veränderung der kleinen Elektrode. Ist sie Anode, so dürfte der grössere Widerstand einer Oxyd- oder Superoxydschicht, ist sie Kathode, dürfte er einer Wasserstoffschicht zuzuschreiben sein.

Die Versuche liessen infolge der kleinen Elektroden zum ersten Male Metallbäume auch an Metallen beobachten, wo solche noch nicht gesehen worden sind, so bei Kupfer, Zink, Eisen, Kadmium und Kobalt.

A. Becker.

290. **Levi**, M. G. und **Voghera**, M. — *„Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti."* (Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite.) Rend. R. Acc. Lincei, 14, Serie 5, p. 433—443, 1905.

Es wird die Bildung des Natriumhyposulfits durch die Reaktion

$$\bar{\bar{S}}\bar{\bar{O}}_3 + \bar{\bar{S}} + 2 \oplus = \bar{S}_2\bar{O}_3$$

untersucht. Es werden Elektrolysen ausgeführt, indem man Natriumsulfidlösung in den Kathodenraum und alkalische Natriumsulfitlösung in den Anodenraum einer elektrolytischen Zelle bringt. Die Lösungen sind meistens durch ein Diaphragma getrennt; es wurden aber auch Gemische der beiden Lösungen ohne Diaphragma elektrolysiert. Die Analyse der anodischen Lösung wird durch Zersetzen der Flüssigkeit mit Salzsäure und Abwägen des niedergeschlagenen Schwefels ausgeführt. Vorversuche haben die Methode als geeignet und befriedigend erwiesen, selbstverständlich wenn man die Gegenwart von Tri- und Tetrathionaten in der Lösung, wie es der Fall zu sein scheint, ausschliessen kann. Die Elektrolysen wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen anodischen Stromdichten ausgeführt. In allen Fällen bildet sich Hyposulfit in deutlicher Menge. Die höchste erhaltene Ausbeute (ohne Diaphragma — $D_A = \frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ qdm.}}$ — $T = 20^0$) betrug $16.6\,^0/_0$. Zum direkten Vergleich zwischen der chemischen und der elektrochemischen Bildung des Hyposulfits wurde auch die Geschwindigkeit der gewöhnlichen Reaktion

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es ergibt sich, dass der chemische Vorgang viel langsamer als der elektrochemische vor sich geht. Die Versuche werden fortgesetzt.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ.

Autoreferat (M. G. Levi).

291. Mennicke, H. — *„Elektrische Zinngewinnung und Zinnraffination mit Fluss- und Kieselflusssäure."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 112—114, 136—140, 161—164, 180—186, 1905.

Verf. stellt sich die Aufgabe, durch Versuche festzustellen, ob und unter welchen Umständen das bekannte Bettssche Bleiraffinationsverfahren für Zinnraffination und Zinngewinnung anwendbar und rentabel ist und gelangt zu den folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Darstellung des Elektrolyten ist ungleich schwieriger als für die Raffination von Werkblei.
2. Unbedingt erforderlich ist die Entfernung von Flusssäure.
3. Die Regeneration und Aufarbeitung des abgenutzten Elektrolyten ist ungleich schwieriger als die der Bettsschen Lösung, da dem Bleisulfat in dessen Eigenschaften analoge Zinnsalze nicht existieren.
4. Die Stromausbeute ist weit niedriger als bei der Bettsschen Bleiraffination.
5. Dichtes, festsitzendes und glänzendes Raffinadezinn ist unter gewissen Umständen erhaltbar.
6. Die Raffination von Rohzinn ist wirtschaftlich mit positivem Erfolge da ausführbar, wo ein grösserer Gehalt von Blei nicht vorliegt. Ein bedeutender Vorteil ist der, dass hier eine Trennung von Cu, Bi, Sb möglich ist.
7. Die partielle Darstellung von Reinzinn aus Bleilegierungen in gewissen Mengen ist wohl durchführbar, praktisch in grossem Massstabe jedoch nie rentabel. Unter normalen Verhältnissen können aus unreinen Bleizinnlegierungen nur gewisse Mengen ebensolcher, allerdings frei von Fremdmetallen ausser Blei, dargestellt werden.
8. Selbst eine Kombination chemisch-elektrochemischer Prozesse erzeugt keine praktisch-ökonomisch im großen Massstabe durchführbare Gewinnung von reinem Zinn aus Zinnbleilegierungen, wenn auch kleinere Mengen darstellbar sind. E. Abel.

292. *„Elektrometallurgie des Eisens."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 82—83, 101—102, 125—127, 168—170, 1905.

Kritischer Bericht über die Öfen und Verfahren von Stassano, Kjellin und Héroult. E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

293. Urbain, G. — *„Sur le victorium et la phosphorescence ultra-violette du gadolinium."* C. R., t. 141, p. 954—958, 1905.

La phosphorescence paraît se manifester principalement dans des mélanges ou certains corps à l'état de traces agissent comme excitateurs et la plus grande masse de matière comme diluant.

En général, l'élément excitateur (tels que Mn, Sm, Eu, Tb etc.) n'est pas ou est extrêmement peu phosphorescent à l'état pur; l'élément diluant (tel que Ca, Al, Gl, Y etc.) est dans le même cas. La phosphorescence passe donc par un optimum qui correspond toujours à de faibles teneurs de l'élément excitateur.

La phosphorescence, dans les cas étudiés est une propriété atomique car les caractères spectraux de la phosphorescence varient d'ordinaire relativement peu avec la nature chimique du diluant et la nature chimique de la combinaison (oxydes, sulfates, etc.) dans laquelle le système phosphorescent est engagé.

Les éléments excitateurs ont, en général, des spectres d'absorption et les éléments diluants en sont généralement dépourvus, du moins dans la région du spectre ou se manifeste la phosphorescence des éléments excitateurs.

L'étude des spectres d'absorptions montre que contrairement à l'opinion de Sir W. Crookes (Proc. Roy. Soc., t. 65, p. 237, 1899) le gadolinium de l'auteur se comporte comme un corps unique et non comme souillé d'une trace de victorium; ce dernier corps doit être au reste un complexe renfermant du gadolinium. C. Marie.

294. Lehmann, H. — *„Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingungsdauer."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 553—556, 1905.

Der Verf. gibt eine theoretische Erklärung der Mischfarbenphotographie mit Benutzung stehender Wellen, indem er die Dichtenverteilung des Silberniederschlags bespricht, welcher unter der Einwirkung zweier oder mehrerer superponierter stehender Wellen verschiedener Schwingungsdauer entsteht. Die mikroskopische Beobachtung feiner Schnitte senkrecht durch die entwickelte Schicht der photographischen Platte führt zu Resultaten, die mit der Theorie gut in Einklang stehen. A. Becker.

295. Sheppard, S. E. und **Mees**, C. E. K. — *„Die Theorie photographischer Prozesse. I. Teil. Über die chemische Dynamik der Entwicklung."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 282—296 und 310—323, 1905.

Eine Übersetzung der in No. 850, Bd. II (1905) referierten englischen Arbeit. Rudolphi.

296. Sheppard, S. E. und **Mees**, C. E. K. — *„Die Theorie photographischer Prozesse. II. Teil: Über die chemische Dynamik der Entwicklung einschliesslich der Mikroskopie des Bildes."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 354—370, 1905.

Eine Übersetzung der in No. 1301, Bd. II (1905) referierten englischen Arbeit. Rudolphi.

297. Rudzki, M. P. — *„Bemerkung zu E. Pringsheims Beweis des Kirchhoffschen Satzes."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 217—218, 1905.

298. Pringsheim, E. — *„Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn M. P. Rudzki."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 281, 1905.

Diskussion über einen mathematischen Schluss in der Pringsheimschen Beweisführung. K. Schaum.

299. Lüppo-Cramer. — *„Über die Bedeutung der Korngrösse für die direkte photochemische Zersetzung der Silberhalogenide."* Photogr. Corresp., 1906, p. 28.

Der Verf. weist nach, dass die bisher allgemeine Annahme, dass das im Lichte geschwärzte Bromsilber durch Salpetersäure nicht entfärbt werde, nur unter der Voraussetzung richtig ist, dass das gewöhnliche relativ grobe Korn der in der Praxis gebräuchlichen Emulsionen in Frage kommt. Er findet sowohl beim Bromsilber wie auch beim Chlorsilber, dass die photochemische Schwärzung durch Oxydationsmittel sehr leicht gebleicht wird, sobald es sich um ein feines Korn handelt. In der Literatur fanden sich bisher über diese wichtigen Reaktionen sehr viel Widersprüche, weil immer mit Silberhalogeniden verschiedener Korngrösse gearbeitet wurde. Be-

züglich des Jodsilbers herrscht grössere Einigkeit. Dieses wird nach dem Anlaufen im Lichte, auch bei relativ grobem Korn, durch Salpetersäure und Chromsäure entfärbt. Der Verf. weist auf die Revisionsbedürftigkeit der Subhaloïdtheorie hin, da wahrscheinlich niemand die Entstehung von Ag-Metall bei der photochemischen Zersetzung der Silberhalogonide bestritten haben würde, wenn man nicht immer zufällig mit grobkörnigen Halogeniden gearbeitet haben würde. Autoreferat.

300. **Stenger,** E. — *„Hängende elektrische Dunkelzimmerlampe mit Flüssigkeitsfiltern."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 234—238, 1905.

Die Glühlampe befindet sich in einem Luftbad, das von einer gefärbten Lösung umspült wird. Verdunstung und Temperatursteigerung der Flüssigkeit sind gering; durch geeignete Wahl der Filterlösung kann man alle beliebigen Spektralbezirke aussondern. K. Schaum.

Chemie.

301. **Lebeau,** P. — *„Sur un nouveau composé le fluorure de Brôme BrF_3."* C. R., t. 141, p. 1018—1021, 1905.

Ce corps dans lequel le Brôme peut-être considéré comme trivalent s'obtient par combinaison directe à 0°; il est solide, cristallisé en prismes incolores et fond à + 4° + 5°.

Son activité chimique rappelle celle du fluor. C. Marie.

302. **Ruff,** O. und **Stäuber,** K. — *„Über das Nitrosylfluorid."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 190—202, 1905.

Aus AgF und NOCl konnte Nitrosylfluorid als farbloses Gas vom Schmelzpunkt —134° und dem Siedepunkt —56° erhalten werden. Es ist sehr reaktionsfähig. Koppel.

303. **Groschuff,** E. — *„Über die Jodsäure."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 331—352, 1905.

Nach thermometrischen Versuchen entsteht bei 110° aus HJO_3 ein Produkt $J_2O_5 \cdot {}^1/_3H_2O$, das bei ca. 190° in J_2O_5 übergeht.

Die Löslichkeitsbestimmungen an der Jodsäure, die in der Absicht ausgeführt wurden, die ev. vorhandenen Hydrate und Modifikationan aufzufinden, waren mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil besonders bei niedrigen Temperaturen die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr gering und die Übersättigungserscheinungen sehr hartnäckig sind. Ausserdem sind konz. Jodsäurelösungen sehr viskos. Folgende Zahlen wurden — nach verschiedenen Methoden — erhalten (t = Temperatur, x = g HJO_3 in 100 g Lösung):

Temp. t =	—14°	0°	+16°	40°	60°	80°
x =	72,8	74,1	75,6	77,7	80,0	82,5
Temp. t =	85°	101°	110°	125°	140°	160°
x =	83,0	85,2	86,5	87,2	88,3	90,5.

Bei den Bestimmungen oberhalb 100° wurden die Proben nach schnellem Abkühlen entnommen. Die kryohydratische Temperatur ist —14°, von da bis 110° ist HJO_3 Bodenkörper, weiterhin $J_2O_5 \cdot {}^1/_3H_2O$. Demnach sind nur die bereits erwähnten Hydrate vorhanden. In konz. Salpetersäure ist die Löslichkeit der Jodsäure wesentlich geringer als in Wasser, wie

einige Bestimmungen zwischen 0 und 60° in Säuren verschiedener Konzentration zeigen.

Das aus Gefrierpunktsbestimmungen berechnete Molekulargewicht entspricht in sehr verdünnten Lösungen einer normal dissoziierten monomolekularen Säure, nimmt jedoch mit steigender Konzentration (zuerst linear) stark zu, so dass in allen konzentrierteren Lösungen polymere Molekel vorhanden sein müssen. Die aus den Gefrierpunkten einerseits und dem Leitvermögen andererseits unter Annahme von Einzelmolekeln berechneten i-Werte stimmen sehr wenig miteinander überein; dagegen wird die Übereinstimmung sehr verbessert, wenn die Zahlen auf di- oder trimolekulare Säure bezogen werden, was den oben gezogenen Schluss bestätigt. Für das äquivalente elektrische Leitvermögen wurden folgende Zahlen gefunden (Auszug):

Verdünnung	0°	25°	50°	60°	75°	80°
1/2 l	74,7	117,5	152	—	175	—
2 l	126	192	243	259	275	279
8 l	173	268	345	367	395	402
32 l	210	328	431	465	507	519
128 l	231	364	486	526	582	597
512 l	239	377	506	549	612	628
1024 l	239	380	510	553	618	634

Erwähnenswert ist noch die „amorphe Jodsäure" die als übersättigte Lösung betrachtet werden kann und sich durch Löslichkeit in Alkohol auszeichnet. Konz. Jodsäurelösungen geben die Eiweissreaktion, verdünnte dagegen nicht. Koppel.

304. Dittrich, M. — „*Chemisch-geologische Untersuchungen über ‚Absorptionserscheinungen' bei zersetzten Gesteinen.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 151—162, 1905.

Es wurde die Einwirkung verschiedener Lösungen (KCl, NaCl) auf verwitterte Silikate untersucht, besonders im Hinblick auf die an die Lösung abgegebenen und die daraus aufgenommenen Stoffe.

Ferner wurde das „zeolithische" Kalium bei denselben Materialien bestimmt. Koppel.

305. Moissan, H. — „*Sur la distillation de l'or, des alliages d'or et de cuivre, d'or et d'étain et sur une nouvelle préparation du pourpre de Cassius.*" C. R., t. 141, p. 977—983, 1905.

L'or distille avec facilité au four électrique; son point d'ébullition est supérieur à celui du cuivre et inférieur au point d'ébullition de la chaux. Par condensation sur un tube froid, sa vapeur produit de l'or filiforme et de petits cristaux microscopiques. En distillant un alliage d'or et d'étain on obtient par voie sèche, le pourpre de Cassius. Cette préparation est générale et permet d'obtenir des pourpres avec différents oxydes tels que la silice, la zircone, la magnésie, la chaux et l'alumine; ces faits confirment cette opinion de Debray que le pourpre de Cassius n'est qu'une laque d'étain colorée par de l'or en poudre très fine. C. Marie.

306. Moureu, Charles. — „*Sur la détermination des gaz rares dans les mélanges gazeux naturels.*" C. R., t. 142, p. 44—46, 1906.

Description de l'appareil utilisé pour ces études et qui permet d'une part le dosage en bloc des gaz rares et de l'autre leur étude spectrale.

C. Marie.

307. **Marino,** L. und **Sericano,** G. — *„Studio chimico-fisico sulla natura chimica degli enzimi e della loco attività (Nota preliminare).“* (Physikalisch-chemische Studie über die chemische Natur der Enzyme und ihre Aktivität [Vorläufige Mitteilung]). Gazz. chim., XXXV, II, p. 407—417. 1905.

Die Verff. beabsichtigen, die Frage der chemischen Natur der Ezyme aufzuklären. Ihre Untersuchungen sollen sich auf den Einfluss der verschiedenen physikalischen Veränderungen, welche die Enzyme erleiden, erstrecken.

Am Emulsin und der Maltase, welche rein dargestellt und analysiert wurden, beobachteten sie periodische Veränderungen der Aktivität, wenn die Lösungen der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wurden.

Emulsin und Maltase wurden als weisse, in Wasser lösliche Pulver erhalten, deren konzentrierte Lösungen bei starkem Verdünnen gelatinierten. Die periodischen Veränderungen der Aktivität gehen mit physikalischen Veränderungen der Löslichkeit, des Brechungs- und Rotationsvermögens nicht parallel.

Der Einfluss des Lichtes scheint auch bei anderen Enzymen ähnlich zu sein, worüber die Verff. später berichten wollen.

Genova, Laboratorio di chimica farmaceutica. H. Grossmann.

308. **Wegscheider,** Rud. — *„Über die Konstitution der o-Aldehydsäuren in wässeriger Lösung.“* Mon. f. Chem., 26, p. 1231—1234, 1905.

Die bisher untersuchten aromatischen o-Aldehydsäuren zeigen mit Ausnahme der Opiansäure kleinere Affinitätskonstanten als zu erwarten war. Infolgedessen kann man annehmen, dass sie in wässeriger Lösung zum grösseren oder geringeren Teile in der tautomeren Form der Oxylaktone vorhanden sind. Methoxyl in o- und m-Stellung zum Karboxyl drängt die Oxylaktonform zurück; die Nitrogruppe dagegen begünstigt sie, und zwar insbesondere, wenn sie zur Aldehydgruppe in o-Stellung steht.

Autoreferat.

309. **Bone,** W. A. and **Smith,** H. L. — *„The Thermal Decomposition of Formaldehyde and Acetaldehyde.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 910 to 916. 1905.

The authors have studied the behaviour of formaldehyde and acetaldehyde at temperatures between 400° and 1150°, from the point of view of hydrocarbon flame reactions.

The vapour of the aldehyde was admitted into a vacuous glazed porcelain tube previously heated to the desired temperature. The tube was connected with a manometer so that variations of pressure could be observed during the whole of the experiment, at the end of which the gases in the tube were with drawn, by means of a Sprengel pump, through a glass worm containing a small quantity of water, into tubes over mercury, where they were allowed to remain in contact with zinc chloride for several hours (to ensure the removal of traces of aldehyde vapour) before being analysed. The tube was afterwards burnt out with oxygen to determine whether any separation of carbon had taken place.

Experiments with formaldehyde were made at 400°, 500°, 700°, 900° and 1125°.

At all temperatures above 700° practically the whole of the vapour decomposed into carbon monoxide and hydrogen immediately on entering the tube.

Decomposition above 500° was extremely rapid but apparently never quite complete, traces of formaldehyde being detectable in the exit gases even at 1125°. There is the possibility however that traces of vapour may have been mechanically carried over during the filling of the vacuous tube, and the observations cannot therefore be taken as proof of the reversibility of the decomposition. In this connection Bone and Wheeler have already shown (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1087, 1903) that formaldehyde is not produced when a mixture of equal volumes of carbon monoxide and hydrogen is circulated over porous porcelain at 460°—480°. The authors now show that negative results are also obtained under other conditions at 1050°—1080°.

At all temperatures decomposition is mainly in accordance with the equation

$$H_2 : C : O = H_2 + CO.$$

At 400° and 500°, however, evidence of a preliminary „condensation" was afforded by a momentary diminution followed by a rapid increase in pressure.

Details of a series of experiments are given in the table:

Temperature . .		400°	500°	700°	900°	1125°	1125°
Duration of heating		2 minutes	2 minutes	2 minutes	2 minutes	1 minute	1 minute
Percentage composition of products	CO_2	trace	0,25	0,40	0,5	0,4	0,4
	CO	52,7	50,75	50,20	49,4	49,8	49,6
	H_2	45,2	47,00	48,75	49,1	48,9	49,0
	CH_4	2,1	2,00	0,65	1,0	0,9	1,0

In borosilicate glass bulbs under pressure at 350°, or by slow passage over hot porous porcelain, formaldehyde vapour undergoes complex changes. Under pressure „condensations" occur, followed by decompositions into simple gaseous products. No separation of carbon took place in the bulbs but oily intermediate products were formed. The ratio CO/H_2 was high and variable. The products of the passage of the gas over porous porcelain at 475° were in one experiment

$CO_2 = 19,35$; $CO = 44,90$; $H_2 = 24,7$; saturated hydrocarbon $= 11,05$ per cent; together with some water. A little darkening of the surface of the porcelain occurred.

Experiments with acetaldehyde were carried out at 400°, 600° and 800° in the hot tube apparatus, at 350° in borosilicate glass bulbs, and at 450°—500° in contact with porous porcelain.

At 400° the disappearance of the last portions of the vapour was rather slow. The products consisted of (e. g.)

$$CO_2 = 0,3;\ CO = 50,2;\ CH_4 = 49,5$$

per cent.

The decomposition is therefore represented by

$$CH_3 \cdot CHO = CH_4 + CO.$$

At 600° some carbon was deposited in the tube and hydrogen found in the gases, but no acetylene

$CO = 48{,}7, 48{,}0; CH_4 = 45{,}7, 43{,}0; H_2 = 5{,}6, 9{,}0.$

At 800° larger quantities of carbon and hydrogen were formed, together with traces of acetylene:

Duration of heating	CO_2 and C_2H_2	CO	CH_4	H_2
2 minutes	0,5	42,3	26,3	30,9
10 minutes	0,75	40,10	20,75	38,40

In the glass bulb experiments equal proportions of carbon monoxide and hydrogen were produced; neither carbon nor hydrogen was liberated.

Complex changeos ccurred when the vapour was passed over hot porous porcelain at 450°—500°, but as the authors do not consider that such changes play any very prominent part in combustion phenomena they have made no very detailed study of them. E. W. Lewis.

310. Kirkby, P. J. — *„The Union of Hydrogen with Oxygen at Low Presssures caused by the Heating of Platinum.“* Phil. Mag. (6), 10. p. 467—476, 1905.

The temperature to which a thin platinum wire must be raised in order that it may cause the union of hydrogen and oxygen at low pressures has been determined. The gases do not combine at a perceptible rate until the temperature exceeds a certain critical value, which is found to be approximately independent of the pressure, at least between pressures of 2 mm. and 40 mm., and is about 275° C. for pure platinum.

Commercial platinum has the same effect, but the corresponding critical temperature may be lower than that of pure platinum.

When the platinum is heated further, after combination has begun, the rate of combination increases with the temperature of the metal.

After heating the platinum sufficiently to start the reaction, the reaction can be temporarily renewed by raising the platinum to a temperature distinctly lower than that necessary to start the reaction.

This effect the author considers, is not caused by the water vapour, but is connected with a temporary modification of the surface of the platinum.

The reaction is not produced by heating the gases to a temperature at which they combine of themselves, as was shown by experiments with a silver wire, but is probably connected with the corpuscular discharge which is known to be emitted by platinum. W. W. Taylor.

311. Porcher, M. — *„Calcul de la proportion de lactose dédoublé dans une solution de ce sucre soumise à l'action de la lactase. Mesure de l'activité d'une lactase.“* Bull. Soc. Chim., t. 33, p. 1285—1295, 1905.

La méthode analytique employée est basée sur l'emploi de la liqueur de Fehling. Au moyen des résultats obtenus l'auteur construit une courbe qui permet inversement de déterminer la proportion de lactose dédoublé dans une solution et par cela même d'étudier l'activité d'une lactase donnée.

C. Marie.

312. Claude, G. — *„Sur l'application de la liquéfaction partielle de l'air avec retour en arrière à la séparation intégrale de l'air en oxygène pur et azote pur.“* C. R., t. 141, p. 823—825, 1905.

Application du système du retour en arrière déjà décrit précédemment (C. R., 16 Novembre 1903) et permettant la séparation intégrale de deux gaz. C. Marie.

Varia.

313. Dorn, E., Baumann, E. und Valentiner, S. — *„Über die Einwirkung der Radiumemanation auf pathogene Bakterien."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 497—500, 1905.

Die frühere Beobachtung, dass kleinere Tiere durch Einatmen von Radiumemanation getötet werden, legte die Vermutung einer ähnlichen Einwirkung auf Bakterien nahe. Die Verff. haben deshalb zahlreiche Kulturen von Typhus-, Mäusetyphus-, Cholera- und Diphtheriebazillen der Einwirkung von Radiumemanation oder der von einem kräftigen Radiumpräparat ausgesandten Strahlung ausgesetzt und in der Tat in allen Fällen zum mindesten einen das Wachstum hemmenden, vielfach tötenden Einfluss konstatieren können. Derselbe scheint weniger der Emanation selbst als den von ihr emittierten β-Strahlen zuzuschreiben zu sein.

A. Becker.

314. Rupp, E. — *„Über eine Modifikation des Beckmannschen Siedeapparates."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 693—696, 1905.

Der in Band 40 und 44 der Zeitschrift für physikalische Chemie von E. Beckmann beschriebene Siedeapparat cf. zur Bestimmung von Molekulargewichten ist derart modifiziert, dass die Verschmelzung von Siederohr und Siedemantel gelöst ist. Die Konstruktion und Handhabung ist dadurch



vereinfacht, weiterhin ist die Möglichkeit gegeben, die Lösungsmenge nicht nur durch Volummessung, sondern auch durch direkte Wägung des Siederohres zu bestimmen. Im übrigen entspricht die Gebrauchsweise, soweit sie nicht ohne weiteres aus der Figur ersichtlich ist, durchaus jener der Beckmannschen Modelle.

Der Apparat ist von F. Hugershoff in Leipzig beziehbar.

Marburg. Autoreferat.

315. **Brandes**, H. — *„Über ein Vakuum-Thermoelement.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 503—505, 1905.

Dass Thermoelemente empfindlicher reagieren, wenn sie zur Verringerung von Wärmeleitung und Konvektion in einen evakuierten Raum eingeschlossen werden, ist lange bekannt und schon mehrfach in geeigneten Konstruktionen verwertet worden. In der vorliegenden Mitteilung wird eine ähnliche Form beschrieben. Das aus leicht verlöteten Konstantan- und Eisendrähtchen von 0,02 mm Dicke bestehende Element befindet sich im Mittelpunkt einer Glasbirne, die einige Stunden lang gut evakuiert und gleichzeitig zur Entfernung der an den Wänden adhärierenden Gase und Feuchtigkeit im elektrischen Ofen auf ca. 180 ° erhitzt und darauf zugeschmolzen wird. Die Empfindlichkeit steigt dadurch auf das 18fache, sodass eine Reihe messender Versuche, zu denen vordem Spiegelgalvanometer verwandt werden mussten, jetzt mit empfindlichen Zeigergalvanometern schon ausführbar sind. Allerdings kann es sich dabei nur um solche Versuche handeln, wo die Glashülle keine Störung verursacht, wie z. B. bei der drahtlosen Telegraphie. A. Becker.

316. **Asher**, Leon und **Rosenfeld**, K. — *„Über das physikalisch-chemische Verhalten des Zuckers im Blute.“* Centralbl. f. Physiol., Bd. XIX, p. 449—453, 1905.

Unter Versuchsbedingungen, welche die Lösung einer etwa vorhandenen Bindung gänzlich ausschliessen, verschwindet der Blutzucker aus dem Blute durch Diffusion und z. B. auch dann, wenn die Aussenflüssigkeit selbst wieder Blut gleicher Zusammensetzung, abgesehen vom Zuckergehalt, ist. Daraus ergibt sich, dass der Zucker entgegen früheren widersprechenden Ansichten physikalisch-chemisch sich im Blute im frei gelösten und vollkommen diffusionsfähigen Zustande befindet.

Physiol. Inst. Univ. Bonn. H. Aron.

Bücherbesprechungen.

317. **Righi**, Augusto, o. Prof. an d. Universität Bologna. — *„Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen (Radioaktivität, Ionen, Elektronen.)“* Aus dem Italienischen übersetzt von B. **Dessau**, ao. Prof. an der Universität Perugia. 152 S., mit 17 Abbild., Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1905. Preis 2,80 Mk.

Die vorliegende Schrift ist zuerst in italienischer Sprache als erweiterte Bearbeitung eines Abschnittes einer anderweitigen Publikation des Verfs. erschienen und seiner Zeit bereits besprochen worden (Bd. I, p. 311, 1904). Es freut den Ref., nunmehr von der Herausgabe dieser deutschen Übersetzung, die durch das aktuelle Interesse des Gegenstandes und den nicht gewöhnlichen Erfolg des Buches in der Ursprache veranlasst wurde, berichten zu können. Dieser Übersetzung liegt die bereits zweite italienische Ausgabe zu Grunde. Prof. Dessau, der die Übersetzung besorgte, beherrscht den Stoff und die Sprache in einer Weise, dass die Übersetzung in keiner Hinsicht der Originalbearbeitung nachstehen dürfte. Hoffentlich bleibt daher auch dieser deutschen Ausgabe der Erfolg nicht aus. Rudolphi.

318. **Kenrick**, Frank B. and **De Lury**, Ralph E. — *„An Elementary Laboratory Course in Chemistry.“* Toronto, 1905, Morang & Co., Ltd., 8 vo, 90 pages, price $ 1,00.

This book is indeed to be welcomed by those who are attempting to teach the chemistry of fact rather than that of hypothesis, and who realize that the principal result of a first course in chemistry is usually a blind worship of atoms and molecules. Employing only the experimental definitions of the various concepts, without any attempted explanation, other than that contained in the facts themselves, the authors develop the fundamental principles of chemistry in an interesting and striking manner, and all without the waste of energy involved in elaborating hypotheses which can neither be proven or disproven.

Even though one may be perfectly satisfied with the use of hypotheses, he cannot deny that a few minutes' conversation with the average student usually suffices to show that the hypotheses have not been taken in the ideal way intended, but are too often regarded as the fundamental facts. So true is this, indeed, that a question as to the reason, i. e., the experimental necessity of assuming two atoms to the molecule of hydrogen, while that of mercury vapor contains but one, leads not to the citation of the experimental laws of combining weights and combining volumes, but to an elaborate hypothetical „explanation".

The unavoidable conclusion, then, is that to convey a just and accurate idea of chemistry, and to induce a proper appreciation of the fundamentals upon which the science is based, it is either necessary to give up entirely all hypotheses which are only doing harm by conveying the idea that we know more than we really do; or to retain hypotheses (for the sake of sentiment) and to always see to it that experimental definitions, such as will show the hypotheses in their true light, are invariably given for each concept employed.

In the opinion of the reviewer the former plan is to be preferred, and in two recent works he has treated the subject of physical chemistry in this way; with considerable success, if the effect upon his own students is to be considered a criterion. The authors also agree in this opinion, for, excepting in the preface, no use or mention is made of hypotheses. The only possible difficulty with such a treatment is that many enthusiastic admirers of hypotheses, and their name is legion, are unwilling to make such a radical departure from conventional methods. It would, of course, be possible, and probably this method would just at present have a greater vogue, to continue the use of the hypothetical conceptions and terminology, counteracting their certain bad influence by experimental definitions. Such a method, however, is not radical enough to bring before teachers the harm that is resulting from the purely hypothetical treatment of the subject; and it is just such a book as this that is needed, for the reform should certainly begin during the first course in chemistry taken by the student.

Whatever the method may be, however, an experimental treatment, without hypothetical „explanations", certainly gives the student a more just and scientific idea of the subject, and shows very clearly exactly what is fundamental to it. The book is to be highly recommended to all as giving a firm and scientific foundation upon which later courses in chemistry may be based; or a clear general idea of the subject, in case no further courses are to be taken. And it can never give rise to the necessity, as so many others do, of halting at any time to ascertain what is really fact and what representation. Further, it appeals not alone to the beginning student, for it cannot fail to exert a clarifying and steadying

influence upon those who have absorbed all the worst ideas of the generally accepted method, i. e., those who have utterly confused fact and representation, and rate the latter as the more important.

J. Livingston R. Morgan.

319. Lorenz, R., Dr. phil., o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich. — *„Die Elektrolyse geschmolzener Salze.* Erster Teil: *„Verbindungen und Elemente."* VIII + 217 Seiten mit 9 Figuren im Text. Halle a. S., Wilh. Knapp, 1905. Preis 8,00 Mk. — Zweiter Teil: *„Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen; das Leitvermögen."* VI + 257 Seiten mit 59 Figuren im Text. Halle a. S., Wilh. Knapp, 1905. Preis 8,00 Mk.

Die vorliegenden beiden Teile der „Elektrolyse geschmolzener Salze" — ein dritter Teil steht noch aus — sind als 20. und 21. Band der bekannten „Monographien über angewandte Elektrochemie" erschienen.

Wie aus der Fachliteratur bekannt sein dürfte, beschäftigt sich der Verf. seit 10 Jahren fast ausschliesslich mit dem hier behandelten Gegenstande, so dass er ohne Zweifel zu den besten Kennern des Gebietes gehören dürfte. Das Buch gehört also nicht zu der Zahl derjenigen Werke, welche geschrieben wurden, weil der Autor das Bedürfnis empfand, sich in das behandelte Gebiet einzuarbeiten. Man darf vielmehr erwarten, wesentlich Selbsterlebtes, Selbstgesehenes vorgetragen zu erhalten. Und das ist von vornherein ein grosser Vorteil.

Der Verf. hegte denn auch anfänglich die Absicht, lediglich das im Zusammenhange vorzutragen und darzulegen, was seine eigenen Versuche und Überlegungen ergeben hatten. Wie leicht zu verstehen, ergab sich aber bei dem Versuch, diese Absicht zu verwirklichen, alsbald die Notwendigkeit, den ganzen Stand des Wissens darzustellen durch ausgedehnte Berücksichtigung der Resultate anderer.

Der erste Teil der Monographie behandelt die Elektrolyse der geschmolzenen Salze vom quatitativen und präparativen Standpunkte aus. Der grösste Wert ist auf Vollständigkeit gelegt, so dass alle Stoffe behandelt sind, die überhaupt jemals im feuerflüssigen Zustande den Einwirkungen des elektrischen Stromes ausgesetzt worden sind. Alle einschlägigen Arbeiten sind zitiert, Beobachtungen und Resultate aufgeführt. Auch die Patentliteratur ist berücksichtigt.

Im zweiten Teil der Monographie ist alles zusammengetragen, was über das Faradaysche Gesetz, Überführung, Ionenwanderung und Leitvermögen geschmolzener Salze gearbeitet worden ist. Während der erste Teil nach den Elementen angeordnet war, so ist hier die Anordnung nach rein elektrochemischen Gesichtspunkten erfolgt, so dass das Büchlein als eine Elektrochemie des geschmolzenen Zustandes erscheint. Im Gegensatz zur Elektrochemie der wässrigen Lösungen war dieses Gebiet bisher noch nicht im Zusammenhange behandelt worden. Diese Zusammenstellung ist schon deshalb sehr dankenswert, weil sie deutlich zeigt, welche wesentlichen Teile noch der Bearbeitung in erster Linie bedürfen. Beim Durchlesen der interessanten Darstellungen gewinnt man die Überzeugung, dass das Resultat weiterer Arbeiten es ermöglichen wird, die Gesetze der Elektrolyse von wässrigen Lösungen und von Schmelzflüssen gemeinsam darzustellen.

Die Arbeit des Verf. ist in hohem Grade verdienstlich, gleich nutzbringend für Wissenschaft und Technik. F. W. Küster.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. März 1906. No. 6.

Physik.

320. Stanley, Allen A. — *„Notes on Radioactivity."* (Bemerkungen über Radioaktivität.) Proc. of the Royal Phil. Soc., Glasgow, p. 209 bis 213, 1905.

Die Quellen von Bath und Bunton enthalten radioaktive Gase, deren Leitfähigkeit bestimmt wurde. Die Radioaktivitat nimmt nach dem Exponentialgesetz ab; für jeden Augenblick ist $J = J_0 e^{-\lambda t}$. Das Gas aus der Quelle von Bath war nach 3,5 Tagen nur halb so stark aktiv, woraus sich $1/\lambda = 435{,}000$ ergibt. Für die Rutherfordsche Radiumemanation beträgt $1/\lambda = 463{,}000$, die halbe Aktivität besitzt dieselbe nach 3,71 Tagen. Auch der Schlamm der Quelle von Bunton war wahrscheinlich infolge der Absorption aktiver Gase radioaktiv.

Der photographische Effekt der Radiumstrahlen kann nach der Ansicht des Verf. nur teilweise von der Fluoreszenzwirkung der aktiven Substanz herrühren.

Glasgow, Mathematical and Physical Section. H. Grossmann.

321. Mackenzie, A. S. — *„The Deflexion of α-Rays from Radium and Polonium."* Phil. Mag. (6), 10, p. 538—548, 1905.

Measurements of the deviations of a beam of α-rays in a magnetic field and in an electrostatic field have been made, in order to determine the value of the velocity v, and of the ratio of the charge e on an α-particle to its mass m, for the rays from radium and from polonium.

The beam of rays coming through two slits in one end of an exhausted vessel, passed through the field of force, and was received on a thin glass plate on the inside of which was a thin layer of powdered zinc sulphide. A photographic plate in close contact with the glass recorded the position of the incident beam.

The mean value of

$$mv/e \text{ is } 3{,}00 \times 10^5 \text{ C.G.S.}$$

electromagnetic units. Since the bundle of α-rays is very heterogeneous in velocity, under the action of a magnetic field it is spread out into a spectrum.

In an electrostatic field the dispersion is not so great as in the magnetic field; for the average ray

$$mv^2/e = 4{,}11 \times 10^{14},$$

whence the average

$$v = 1{,}37 \times 10^9 \text{ cm. per sec.},$$

and

$$m/e = 4{,}6 \times 10^3$$

electromagnetic units. If an increase of 6 per cent. is allowed for the absorption by the mica plate between the radium and the apparatus the velocities of the slowest, average, and fastest rays leaving the surface of a small quantity of radium are

$$1{,}18 \times 10^9,\ 1{,}45 \times 10^9, \text{ and } 1{,}74 \times 10^9 \text{ cm. per sec.}$$

respectively, about $^1/_{20}$ of the velocity of light.

On the assumption that the charge on the α-particle is the same as that on a hydrogen atom, for which the value of e/m is 10^4, the mass of the α-particle is 2,2 times that of the hydrogen atom. Since helium, if monatomic has the atomic weight 4, the experiments do not support the view that the α-particle is either a hydrogen atom or a helium atom, but suggest that it is a hydrogen molecule.

Measurements of the deflexion of the α-rays from polonium give the value of

$$mv/e = 3{,}30 \times 10^5.$$

There was no noticeable dispersion, the rays from polonium have, therefore, the same velocity. Assuming that m/e is the same as for α-particles from radium, the velocity of the α-rays from polonium is greater than that of the average α-particle from radium. W. W. Taylor.

322. Eve, A. S. — *„Die Eigenschaften geringer Radiummengen."* Physik. ZS., Bd. VI, p. 267—269, 1905.

Siehe das Referat der englischen Publikation No. **1324**, Bd. II, **1905**. Rudolphi.

323. Bragg, W. H. — *„On the α-Particles of Radium."* Phil. Mag. (6), 10, p. 600—602, 1905.

In view of Rutherford's discovery that the α particle projected from radium C ceases ionizing when its velocity falls below 60 per cent. of its velocity of projection, the author corrects his previous conclusions based on the assumption that the whole of the energy is spent before they cease to ionize. The speed at which ionization ceases is the same for all gases as the experiments on mixtures of gases show.

From experiments on the amount of ionization at varying distances from the radium, the author concludes that the ionization is inversely proportional to the square of the velocity of the particles.

W. W. Taylor.

324. Wood, R. W. — *„The Scintillations produced by Radium."* Phil. Mag. (6), 10, p. 427—430, 1905.

The scintillations of phosphorescent zinc sulphide are regarded by Crookes as due to the impact of a positive electron or α particle, while Becquerel considers them as a secondary effect resulting from cleavage of the crystals brought about by the action of the rays.

The duration of the scintillations was determined and is between 1/15000 and 1/20000 of a second, while the duration of the triboluminescence was found to be much less, the conclusion drawn being that the two phenomena are not very closely related.

That only a small percentage of the crystals become luminous under the action of radium rays, may be due to the fact that the phosphorescent power of most substances is due to minute traces of impurities, and that, in the inert crystals, the impurity is not present, or if present, is buried under the surface. The increase in scintillating power produced by crushing the crystals may be due to the exposure of more of the impurities. W. W. Taylor.

325. Ewers, P. — *„Über die Geschwindigkeit der Kanalstrahlenteilchen."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 500—502, 1905.

Der Verf. greift zurück auf eine im Jahre **1899** von ihm veröffentlichte Arbeit „Zur Mechanik der Kanal- und Kathodenstrahlen" und be-

rechnet für die damals benutzten Kathodenmateriale und Spannungsdifferenzen die Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen unter Zugrundelegung des von Rutherford für die α-Strahlen des Radiums gefundenen Wertes

$$\frac{e}{m} = 6 \cdot 10.^3 \text{ abs. E}$$

Es findet sich im Mittel $v = 1{,}31 \cdot 10^8$ cm/sec bei 30000 Volt Elektrodenspannung, was mit dem Wienschen Wert $1{,}5 \cdot 10^8$ nahe übereinstimmt.

Ausserdem wird untersucht, wie die Anzahl der geschleuderten Kanalstrahlenteilchen von der an die Kathode angelegten Spannung abhängt. Es ergibt sich, dass bei 600 Volt Spannung die Anzahl ungefähr $^1/_{10}$ von derjenigen bei 5300 Volt beträgt. Da in nahezu dem gleichen Verhältnis, nämlich 1 : 9, die Spannungswerte zueinander stehen, so erkennt man, dass die Anzahl der als Kanalstrahlen fortgeschleuderten Teilchen, für Spannungen bis 5000 Volt jedenfalls, der aufgewandten Energie proportional zunimmt, dass also um so mehr Ionen gebildet werden, je mehr die zu ihrer Erzeugung aufgewandte Energie gesteigert wird. A. Becker.

326. Ebert, H. — *„Über eine neue Form des Ionenaspirationsapparates."* Verh. d. D. Physik. Ges., Bd. 7, p. 34—37, 1905.

Die durch ein geerdetes Metallrohr mittelst einer Turbine gesaugte Luft, deren Volumen bestimmt ist, wirkt direkt auf den Zerstreuungskörper eines Elster- und Geitelschen Elektroskops. Mit dem Apparat lässt sich die spezifische Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, die Ionendichte ($\overset{+}{n}$ und $\overset{-}{n}$), die spez. elektrische Leitfähigkeit der Luft und die Dichte des Ionenstroms ermitteln. W. Kösters.

327. Behn, U. — *„Über das Verhältnis der mittleren (Bunsenschen) Kalorie zur 15°-Kalorie* $\left(\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}}\right)$." Ann. d. Physik., 1905, Bd. 16, p. 653—666; im Auszuge: Sitzungsber. d. k. preuss. Akad. d. Wiss., 1905, Bd. I, p. 72—76.

Die mit dem Eiskalorimeter ausgeführten Untersuchungen ergeben Zahlen, die durch die mittlere Kalorie Bunsens ($\bar{c}_{0-100}$) ausgedrückt werden, die mit dem Wasserkalorimeter nach der Mischungsmethode gewonnenen Werte dagegen beziehen sich auf die t°-Kalorie, im allgemeinen auf 15°. Um die Werte mit einander vergleichen zu können, musste das Verhältnis $\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}}$ genau bestimmt werden.

Verf. benutzte zu diesem Zwecke das Eiskalorimeter und bestimmte die Hg-Menge, die beim Einbringen einer 15°-Kalorie eindringen würde. Es wurde in der Weise gearbeitet, dass einmal die Hg-Menge gemessen wurde, die 1 g Wasser von 10°, das andere Mal von 20° entspricht. Ein Platinzylinder wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und in einem auf 0,01° konstant gehaltenen Thermostaten auf die nötige Temperatur erwärmt. Die spezifische Wärme des Platins wurde zu 0,0312 bestimmt.

Als Hg-Menge ergab sich für $\bar{c}_{0-10}$ als Mittel aus 11 Versuchen auf 10,000° reduziert: $\bar{q}_{0-10} = 0{,}015541$ g. für c_{0-20}, aus 7 Versuchen: $\bar{q}_{0-20} = 0{,}015501$ g bezogen auf 20,000°. Aus den Zahlen ergibt sich als Hg-Menge q für 1 g Wasser von 15°: $q_{15} = 0{,}015460$ g, während als Mittel der älteren Bestimmungen $\bar{q}_{0-100}$ sich zu 0,015456 g ergibt.

Als Verhältnis der beiden Kalorien ergibt sich demnach

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{\ddot{c}_{15}} = 0{,}9997,$$

ist also sehr nahe = 1 in Übereinstimmung mit älteren Werten, vor allem von Barnes. Hinrichsen.

328. **Glage**, Gerhard. — *„F. E. Neumanns Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gut leitender Körper in Stab- und Ringform."* Dissertation, 89 p., Königsberg, 1905 und Ann. d. Phys. (4), 1905, Bd. XVIII, p. 904—940.

F. E. Neumanns Methode*) zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gut leitender Körper liegt die Messung mit der Zeit veränderlicher und zwar einfach ablaufender Temperaturzustände zugrunde. Das zu untersuchende Material muss Stab- oder Ringform haben, wobei unter „Ring" ein beliebig gekrümmter in sich zurücklaufender Stab zu verstehen ist. Der Stab wird von einem Ende aus bezw. der Ring von einem bestimmten Querschnitte aus erwärmt. Die Methode ist vom thermischen Anfangszustande völlig und von der äusseren Wärmeleitfähigkeit nahezu unabhängig. Es wird nur die Stärke der Änderung von Summe und Differenz der Temperaturen zweier in Nähe der Stabenden befindlichen bezw. diametral gegenüberliegender Ringquerschnitte benutzt. Die beobachteten Differenzen geben im wesentlichen die innere, die Summen hingegen die äussere Wärmeleitfähigkeit.

Theoretisch werden diese Summen und Differenzen durch stark konvergierende Fouriersche Reihen dargestellt. Bereits sehr kurze Zeit nach Unterbrechung der anfänglichen Erwärmung ist eine Beschränkung auf das 1. Glied dieser Reihen gestattet. Diese Beschränkung besteht aber keineswegs darin, dass das 2. und alle weiteren Glieder als klein gegenüber dem 1. vernachlässigt werden; es wird vielmehr infolge der Kombination, in der die Reihen rechnerisch verwandt werden, nur die völlig verschwindende Änderung dieser kleinen Glieder in einem geringen Zeitintervall nicht berücksichtigt.

Die schematische Theorie setzt einen ∞ kleinen Querschnitt des Stabes und Unabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur voraus, Das durch den endlichen Querschnitt bedingte Korrektionsglied ist durch eine Besselsche Zylinderfunktion 0. Ord. und 1. Art gegeben. Die durch den Temperaturkoeffizienten bedingten Korrektionen beeinflussen die Endresultate und charakteristischen Züge der schematischen Theorie nicht, sobald nur die einzelnen Beobachtungen passend kombiniert werden. Aus praktischen Gründen werden die beiden Beobachtungspunkte in einiger Entfernung von den Endpunkten des Stabes bezw. in bestimmtem Abstande von der Erwärmungsstelle des Ringes gewählt. Die Berechnung der Stabbeobachtungen ist wesentlich umständlicher als die der Ringbeobachtungen, lässt sich jedoch durch weitere Beobachtung der Temperatur in Mitte des Stabes beträchtlich vereinfachen.

Die Temperaturmessung geschieht thermoelektrisch nach einer Nullmethode, die eine direkte Messung von Summe und Differenz zweier Emk. ohne Hinter- resp. Gegeneinanderschalten der einzelnen Emk. gestattet, wodurch eine elektrische Isolation der einzelnen Thermoelemente vom Stabe

*) F. E. Neumann, Ann. de chim. et de phys., (III) 66, p. 183, 1862 und Phil. Mag., (IV) 25, p. 63, 1863.

unnötig wird. Das eine Thermoelement (Emk. e_1) wird an einen Kompensationsapparat angelegt, der unter Kontrolle eines stets stromlos benutzten Normalelementes der Reihe nach auf die Potentialwerte $(e_1 + e_2)$ und $(e_1 - e_2)$ eingestellt wird und durch die eine Spule (1) eines Differentialgalvanometers geschlossen ist. Das andere Thermoelement (Emk. e_2) wird während des Versuches ständig durch die andere Spule (2) des Differentialgalvanometers geschlossen. Ein in diesem Stromkreise (2) befindlicher Kommutator gestattet dann, die beiden Zweige des Differentialgalvanometers gleichen Emk.:

$$+ e_2 = - e_1 + (e_1 + e_2) \text{ resp. } - e_2 = - e_1 + (e_1 - e_2)$$

auszusetzen, so dass bei passend abgeglichenen Widerständen die Nadel des Galvanometers in Ruhe verharrt. Bis auf völlig zu vernachlässigende Korrektionsglieder ist der eingestellte Widerstand — genau wie bei regelrechter Kompensation — den zu messenden Emk $(e_1 + e_2)$ resp. $(e_1 - e_2)$ direkt proportional zu setzen.

Die Erwärmung der Stäbe und Ringe erfolgt nach Analogie der Beobachtungsanordnung von L. Lorenz*) durch Überleiten der Wärme von einem heissen Messingblock auf den an diesen angelegten Stab. Die Abkühlung wurde der Beobachtungsanordnung von Neumann entsprechend in einem von Wasser durchströmten Blechkasten mit Hohlraum vorgenommen.

Die erreichte Genauigkeit ist $^1/_2$ $^0/_0$. Der Temperaturkoeffizient wird der Grössenordnung nach bestimmt.

Mariendorf bei Berlin im Januar 1906. Autoreferat.

329. Travers, Morris W. und **Gwyer,** A. G. C. — *„Der Vergleich des Platinthermometers mit dem Normalthermometer zwischen + 444⁰ und — 190⁰ C, mit Beobachtungen über konstante Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Eises.“* ZS. f. physik. Chemie, Bd. 52, p. 437 bis 448, 1905.

Die Verff. haben das Platinthermometer mit dem Wasserstoffthermometer verglichen und zwar bei der Temperatur der flüssigen Luft, des Alkohol-Kohlensäuregemisches, der Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats, dem Siedepunkte des Naphtalins, Benzophenons und Schwefels. Sie finden, dass in einem beschränkten Temperaturbereich die Differenz Δ der Thermometer dargestellt werden kann durch die Parabelgleichung

$$\Delta = \partial \left(\frac{T}{100} - 1 \right) \frac{T}{100}$$

in der ∂ eine Konstante bedeutet. Der Wert von ∂ variiert jedoch in den verschiedenen Temperaturbereichen (er beträgt für Temperaturen zwischen -190^0 und 34^0 etwa 1,9, zwischen 0^0 und 500^0 etwa 1,5), so dass die Parabelgleichung nur zur Interpolation angewandt werden kann.

W. Kösters.

Stöchiometrie.

330. Witkowski, A. — *„Sur la dilatation de l'hydrogène.“* Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, p. 305—338, 1905.

In dieser mit Beobachtung aller Kautelen ausgeführten inhaltreichen Abhandlung bestimmte Verf. die Kompressibilität des Wasserstoffs bei 0^0 zwischen 1—60 Atmosphären, die Isothermen bei $+ 100^0$, $- 77^0$, $- 104^0$, $- 147^0$, sowie die Isobaren bei 50, 43, 30, 20 und 10 Atmosphären bei tiefen Temperaturen. Mit Hilfe dieser auch graphisch wiedergegebenen Resultate berechnet Verf. die Kompressibilität des Wasserstoffs bei kon-

*) Wiedemanns Annalen, XIII, p. 431, 1881.

stanter Temperatur für + 100°, 0°, — 77°, — 104°, — 147°, — 183°, — 190°, — 205°, — 212°. Für Wasserstoff gilt die folgende Zustandsgleichung, über deren Ableitung man das Original vergleiche.

$$pv = 0{,}9999384 + \frac{0{,}0006154}{v} + \frac{0{,}000000706}{v2} \Big\} 1 + 0{,}036612 + \frac{0{,}00000984\ \Theta}{v} \Big\} - 1\Theta - \frac{m\Theta}{v}$$

(Die beiden letzten Glieder werden für Temperaturen über — 100° = 0.)

H. Grossmann.

331. Ruff, O. und **Johannsen,** O. — „*Die Siedepunkte der Alkalimetalle.*" Chem. Ber., Bd. 38, p. 3601—3603, 1905.

Die Verff. fanden als Siedetemperatur bei Atmosphärendruck 760 mm,

für Cäsium . . . . 670°
„ Rubidium . . . . 696° (698,5°)
„ Kalium . . . . 757,5° (759°)
„ Natrium . . . . 877,5° (879°)
„ Lithium oberhalb etwa . . . 1400°.

R. Kremann.

332. Johnston, S. M. — „*Note on the Boiling Points of Aqueous Solutions.*" Proc. Roy. Soc. Edin., 25, p. 952—966, 1905.

A boiling point apparatus was devised which embraced the best points of the various Beckmann types and the Jones type of apparatus. The body of the tube and side tube for introduction of the, substance were of the Jones pattern, the condensing side tube was of the Beckmann pattern. The Beckmann $^1/_{100}$ degree thermometer was surrounded by a platinum foil cylinder to a point above the surface of the liquid; garnets and platinum foil were used for filling material. The space between the boiling tube and an outer glass cylinder was packed with asbestos wool, and wire gauze and asbestos paper were interposed between the boiling tube and the gas flame. The whole apparatus was surrounded by a zinc cylinder. The boiling points obtained were satisfactorily constant.

Several series of determinations were made with potassium nitrate, potassium chloride, potassium bromide, sodium nitrate and sodium chloride.

As the boiling point of the solvent can be raised or lowered to the extent of several hundredths of a degree by altering the strength of the source of heat, whilst the boiling point of the solution is constant, the elevations of boiling point were calculated from the differences between the boiling points of two solutions, instead of from the differences between the boiling points of the solutions and of the pure solvent.

The boiling point elevation constant C was calculated, the ionization coefficient being obtained by dividing the conductivity value at each concentration by the value at 0,001 gm. equivalent. It is fairly constant, but generally there is an increase of C with increase of concentration.

If the theoretical value of C 5,20, be used in order to calculate the molecular weights the results obtained are very satisfactory. For potassium bromide the mean value is 118,1 (actual value 118,7); for potassium chloride 74,83 (74,59); potassium nitrate 101,2 (101,17); and for sodium nitrate 84,4 (85,08).

W. W. Taylor.

333. von Rechenberg, C. und **Weisswange,** W. — „*Destillation von Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nicht lösen.*" Journ. f. prakt. Chem., 72, p. 478—488, 1905.

Die Arbeit beschäftigt sich mit den Versuchen zweier französischer Forscher Charabot und Rocherolles (Compt.-rend., 138, 479, 1904; Bull. soc. chim. [2], 31, 533, 1904), welche das Mengenverhältnis in dem Dampfgemisch untersuchten, welches beim Einleiten von Wasserdampf in ein flüchtiges Öl entstand, wobei durch eine indirekte Wärmequelle über die Temperatur erhitzt wurde, bei welcher ein Gemenge von Wasser und Öl bei gleichem äusseren Druck siedete. Bei vermindertem äusseren Druck sollte bei der Wasserdampfdestillation der Wasserdampf den Druck besitzen, welcher in dem Destillationsapparate über dem Öle herrsche und der Öldampf den Druck, welcher der Temperatur des Dampfgemisches entspräche.

Die Verff. fassen ihre im Gegensatz zu diesen Versuchen stehenden experimentellen und theoretischen Darlegungen über die Zusammensetzung des Dampfgemisches bei der Destillation von Flüssigkeitsgemengen wie folgt zusammen:

„Die Gewichte der beiden Dampfkomponenten verhalten sich wie die Produkte aus ihren Molekulargewichten und den Einzeldampfdrucken.

Ist das Dampfgemisch in seinen beiden Komponenten gesättigt, so sind die Einzeldrucke, die der Temperatur des Dampfgemisches entsprechenden normalen Drucke für gesättigten Dampf

$$g : g_1 = Mp : M_1 p_1.$$

Ist das Dampfgemisch in einem seiner Komponenten angesättigt, so hat der ungesättigte Dampfanteil den Druck, welcher sich nach Abzug des Drucks des gesättigten Dampfes von dem Druck des Dampfgemisches ergibt

$$g : g_1 = Mp : M_1(P - p)$$

oder

$$g : g_1 = M(P - p_1) : M_1 p_1.\text{“}$$

Laboratorium von Schimmel u. Co. in Miltiz bei Leipzig.

H. Grossmann.

334. Olszewski, K. — *„Ein Beitrag zur Bestimmung des kritischen Punktes des Wasserstoffs.“* Bull. Intern. de l'Acad. des Sc. de Cracovie. 1905, p. 398—406.

Siehe Bd. III, Ref. No. 91, 1906. H. Grossmann.

335. Olszewski, K. — *„Weitere Versuche, das Helium zu verflüssigen.“* Bull. Intern. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1905, p. 407—411.

Siehe Bd. III, Ref. No. 92, 1906. H. Grossmann.

336. Nell, P. — *„Studien über Diffusionsvorgänge wässeriger Lösungen in Gelatine.“* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 323—347, 1905. (Bonner Inaug.-Diss.)

Die von den Botanikern Brown und Escombe zum Studium von Diffusionsvorgängen in wässerigen Lösungen angewandte Methode führt unter Benutzung einer von A. Larmor gegebenen Theorie zu Zahlenwerten der Diffusionskonstanten, die weit von denen früherer Forscher abweichen. Dies veranlasst den Verf., die Methode näher zu untersuchen. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei B. und E.: Zylindrische Glasschalen werden mit einem dünnen, zentral durchbohrten Glimmerblatt verschlossen; die Schalen werden mit der mit etwas Gelatine versetzten Lösung (untersucht wurde NaCl-Lösung) bis zum Niveau des Glimmerblattes gefüllt und nach Erstarren der Mischung in destilliertes Wasser getaucht.

Die durch die Öffnung hindurch diffundierte Menge NaCl wurde durch Analysieren ermittelt.

Die Versuche ergeben, dass die Menge des pro Zeiteinheit diffundierenden Salzes keinen konstanten Wert erreicht, sondern stets abnimmt, dass also eine Bestimmung der Diffusionskonstanten aus diesen Versuchen nach der Larmorschen Theorie nicht möglich ist. Andererseits zeigt sich das von B. und E. gefundene Resultat bestätigt, dass bei engen kreisrunden Öffnungen die Diffusionsmenge dem Durchmesser der Öffnung proportional ist.

Die weiteren Versuche beziehen sich auf den Einfluss der Gelatine auf die Diffusion und auf die mit dieser in engem Zusammenhang stehenden elektrischen Leitfähigkeit. Verf. findet, dass die Gelatine sowohl auf die Diffusion als auch auf das Leitvermögen von Lösungen einen bedeutenden, hindernden Einfluss ausübt; gewisse, bei beiden Vorgängen analoge Gesetzmässigkeiten deuten darauf hin, dass man auf dem Wege der Leitfähigkeitsbestimmung zu wahren Diffusionskonstanten gelangen könne.

In einem Nachtrag berichtet Verf. über sein Verfahren, die Richtung der Diffusionsströme mit Hilfe der „Liesegangschen Ringe" plastisch darzustellen und diskutiert schliesslich die Ostwaldsche Erklärung dieser Ringe, die jedoch nach seinen Beobachtungen nicht vollständig zu genügen scheint.

Rudolf Schmidt.

337. **Homfray**, I. F. — *„Molecular Refractions of some Liquid Mixtures of Constant Boiling Point."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1430—1443, 1905.

Evidence, obtained by the observation of specific refraction for mixtures of aldehyde and water, is brought forward to show that the two components combine to form aldehydrol,

$$CH_3 \cdot CH(OH)_2,$$

which is present in mixtures containing 55 per cent of total aldehyde, to the extent of about 41 per cent of the mixture.

The specific refractions observed are lower than the calculated values, as would be expected, owing to the change of oxygen from the carboxylic to the hydroxylic condition.

Mixtures of formic acid and water yielded no evidence of combination at ordinary temperatures.

Acetone and water appear to combine to a slight extent, to form

$$CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CH_3.$$

The case of ethyl cyanide and ethyl alcohol, which Gautier believed to form a definite compound

$$C_2H_5 \cdot CN,\ 3\,C_2H_5 \cdot OH$$

(Ann. Chim. Phys., 17, p. 191, 1869) has also been investigated, and the conclusion has been reached that no compound is formed, but that one is dealing with a case of mutually soluble liquids of maximum vapour pressure. This result has been arrived at by a study of the following, in addition to specific refractions:

1. Constancy of composition of distillate from different mixtures of ethyl cyanide and alcohol.
2. Constancy of composition of distillate at different temperatures and pressures.
3. Distillation from calcium chloride.
4. Densities of pure liquids and of mixture.
5. Cryoscopic behaviour in benzene solution.

W Lewis.

338. Grossmann, Hermann und **Pötter,** Heinz. — *„Über den Einfluss der Konzentration und der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbindungen. 2. Mitteilung."* Chem. Ber., 38, p. 3874—3891, 1905.

Die Verf. untersuchten ausführlich mehrere Konzentrationen komplexer Molybdän- und Wolframtartrate bei Temperaturen, welche von 10 bis 95° variiert wurden, um auf diese Weise Aufschluss über die Beständigkeit der verschiedenen Komplexverbindungen zu erhalten. Am beständigsten zeigten sich die Molybdänyl- und Wolframylbitartrate

$$Mo(W)O_2(C_4H_4O_6A)_2,$$

deren Drehungsvermögen bei gewöhnlicher Temperatur mit steigender Verdünnung sich wenig änderte. Mit steigender Temperatur sinkt die Drehung des Kaliummolybdänylbitartrats ganz regelmässig in allen Konzentrationen, während Natriumwolframylbitartrat die Erscheinung eines Drehungsmaximums zeigte, welches mit steigender Verdünnung bei immer tieferer Temperatur lag.

Zur Erklärung dieser zuerst beim Ammoniummolybdänylbimalat (Chem. Ber., 37, 84, 1904) beobachteten Erscheinung kann man folgendes annehmen. Mit zunehmender Verdünnung und Erhöhung der Temperatur tritt Zunahme der elektrolytischen Dissoziation auf, diese bewirkt ein Ansteigen der Drehung, denn bei 20° nimmt die Drehung mit steigender Verdünnung ebenfalls zu. Ausserdem macht sich aber besonders bei Erhöhung der Temperatur der Einfluss der Hydrolyse geltend, welche den Komplex in Wolframsäure und Bitartrat spaltet und daher drehungsvermindernd wirkt. Diese Erklärung wird besonders durch die Tatsache gestützt, dass der Maximalpunkt bei stärkerer Verdünnung, wo die Hydrolyse natürlich stärker wirkt, um so tiefer liegt und der Abfall um so stärker ist. Die Verbindungen $MoO_2ONa(C_4H_4O_6Na)$ und $WO_2ONa(C_4H_4O_6Na)$ werden durch Konzentrationsverminderung und Erhöhung der Temperatur hydrolytisch gespalten, wobei die starke Rechtsdrehung kontinuierlich sinkt.

Das gleiche gilt von dem äusserst stark optisch-aktiven Dimolybdänyltartrat $MoO_2ONa(C_4H_4O_6)MoO_2ONa$ ($[M]_D = + 1325$ bei 15° in $^1/_2$ normaler Lösung).

Das System $C_4H_4O_6 + 2Na_2WO_4$ geht mit steigender Verdünnung dem Salz $WO_2 \cdot ONa \cdot (C_4H_4O_6Na)$ parallel, wobei also das zweite Molekül Na_2WO_4, dessen Einfluss in konzentrierten Lösungen sich durch starke Drehungsverminderung geltend macht, abgespalten wird.

Chem. Institut der Universität Münster i. W.

Autoreferat (H. Grossmann).

Chemische Mechanik.

339. Levi-Malvano, Mario. — *„Gli idrati del solfato di berillio."* (Die Hydrate des Berylliumsulfats.) Atti Acad. dei Lincei. Rend. (5), 14, II, p. 502—510, 1905.

Der Verf. hat die Versuche von Parsons (siehe Bd. II, Ref. No. 339 und 1123) über das System $BeO - SO_3 - H_2O$ erweitert.

Er bestimmte ausführlich die Darstellungsart, Löslichkeiten und Umwandlungspunkte des Tetra- und Hexahydrats. Die unter gewöhnlichen Umständen stabilste Verbindung ist das Tetrahydrat $BeSO_4 4H_2O$, welches aus warmer und kalter Lösung in farblosen oktaëdrischen Kristallen erhalten wird. Das Hexahydrat, welches schwieriger aus stark übersättigten

Lösungen von $Be(OH)_2$ oder $BeCO_3$ in konz. H_2SO_4 erhalten wird, zeigt, einmal dargestellt, auch gegen Wasser ziemliche Beständigkeit. Die Löslichkeit, welche bei 31°, 50° 72,2° und 77,4° bestimmt wurde, steigt mit der Temperatur. Das feste Salz schmilzt bei 78,8° und wird beim Abkühlen bei 68,4° wieder fest.

Bei 77,4° schneidet die Löslichkeitskurve des Tetrahydrats die des Hexahydrats, hier liegt auch der Umwandlungspunkt des letzteren Salzes. Das Tetrahydrat ist zwischen 113,6° und — 21° (kryohydratischer Punkt) stabil, es ist schwerer löslich als das Hexahydrat, die Löslichkeit des Hexahydrats über 77,4° entspricht übersättigten Lösungen des Tetrahydrats, das sich aus den Lösungen normal abscheidet.

Tetrahydrat geht bei 111,5° in Dihydrat, dieses bei 158° unter teilweiser Schmelzung in Monohydrat über. Die Anhydrisierung des Monohydrats geht schon bei tieferer Temperatur als 250° (Nilson und Pettersson) vor sich. Verf. erhielt durch 12stündiges Erhitzen auf 218—220° wasserfreies $BeSO_4$.

Wissensch. Chem. Institut, Berlin N. H. Grossmann.

340. Kremann, R. und **Rodinis**, O. — *„Über den Einfluss der Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. II"* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIb. Sitzung vom 21. Dez. 1905.

Mittelst der bekannten Methode der Aufnahme von Schmelzdiagrammen untersuchten die Verff. die Fähigkeit einer Reihe von Benzoldisubstitutionsprodukten, mit Anilin oder Naphthalin, beziehungsweise Harnstoff zu additionellen Verbindungen zusammenzutreten.

Es stellte sich die interessante Tatsache heraus, dass von den drei isomeren Benzoldisubstitutionsprodukten, wenn überhaupt Addition eintritt, meist nur die m- und p-Verbindung Neigung zur Bildung von Molekularverbindungen zeigt, während der Orthoverbindung diese Fähigkeit nicht zukommt.

Ganz analog sind auch die Verhältnisse bei Benzoltrisubstitutionsprodukten. Anwesenheit von Orthostellung erschwert im allgemeinen die Tendenz der Bildung von Molekularverbindungen.

Der Grund dieser Erscheinung dürfte in einer Art sterischer Valenzbehinderung zu suchen sein. Es kann natürlich vorkommen, dass dieselbe durch hohe Affinität der Komponenten überwunden werden kann und auch dann Bildung von Molekularverbindungen eintritt, wenn nach Analogieschlüssen dieselbe infolge sterischer Valenzbehinderung nicht zu erwarten ist.

Autoreferat (R. Kremann).

341. Tschelinzeff, W. — *„Über die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Gringard-Bayersche Oxoniumbasen und die thermochemische Untersuchung dieser Reaktion."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 3664—3673, 1905.

Gringards Methode liefert nicht eigentliche magnesiumorganische Verbindungen, sondern äquimolekulare Verbindungen derselben mit Äther.

Was die Struktur dieser Ätherverbindungen anlangt, so können dieselben unter Annahme von vierwertigem Sauerstoff erklärt werden. Die Versuche des Verf. zeigen, dass die Anlagerung von Äthyläther an Magnesiumhalogenalkyle mit einer bedeutenden positiven Wärmetönung verbunden ist, die im engsten Zusammenhange mit dem Übergange des zweiwertigen in den vierwertigen Sauerstoff stehen dürfte.

Die Versuche des Verf. zeigen, dass Gringards Reaktion aus zwei Reaktionen besteht:

1. der Bildung von Magnesiumhalogenalkylen,
2. der Umwandlung dieser Verbindungen in ihre Ätherkomplexe.

R. Kremann.

342. **Obermayer**, Friedr. und **Pick**, Ernst. — *„Über Veränderungen des Brechungsvermögens von Glykosiden und Eiweisskörpern durch Fermente, Säuren und Bakterien."* Hofmeisters Beitr., Bd. VII, H. 7/9, p. 331—380, 1905.

Um einen Einblick in die konstitutiven Verhältnisse eines dem Ferment-einflusse unterliegenden Körpers oder dessen Spaltungsprodukte zu gewinnen, sowie über den Gleichgewichtszustand einer Fermentmischung vor und nach erfolgter Reaktion Kenntnis zu erhalten, bestimmten Verff. die Veränderungen, welche das Lichtbrechungsvermögen der Glykoside, Eiweisskörper und einfacherer Eiweissabkömmlinge durch Ferment- und Säureeinwirkung, und das von Nährböden bei bakterieller Zersetzung erfährt. Die Refraktion zu ermitteln, erschien deshalb besonders aussichtsreich, weil sie empfindlicher als die bisher meist benutzten Methoden auch über die Anordnung und gegenseitige Beziehung der Bestandteile einer Verbindung Aufschluss gibt.

Bei der fermentativen Spaltung der Glykoside ist der Brechungsexponent der Summe der Spaltungsprodukte gleich dem des ungespaltenen Moleküls; der fermentative Prozess der Aufspaltung von Amygdalin, Salicin und Dextrin dürfte daher mit keiner eingreifenden Atomumlagerung einhergehen. Ein principieller Unterschied zwischen Säure- und Fermentwirkung auf Glykoside scheint, soweit es sich aus dem Brechungsvermögen folgern lässt, nicht zu bestehen.

Die proteolytische Wirkung des Pepsins (in salzsaurer Lösung auf frisches Rinderserum, kristallisiertes Eieralbumin und Wittepepton) ist eine derartige, dass die Summe der Brechungsexponenten der gebildeten Spaltungsprodukte gleich dem des ungespaltenen Eiweisskörpers bleibt. Auch Pepsin kann daher ausschliesslich präformierte Gruppen, die miteinander nicht zu fest verbunden sind, lockern.

Eiweiss und dessen Abbauprodukte, soweit sie von Trypsin angegriffen werden, zeigen unter der Einwirkung des Fermentes eine typisch verlaufende Erhöhung des Brechungsexponenten. Ganz ähnlich wirkt die Spaltung durch siedende Mineralsäuren, während eine einfache Überführung des Eiweisses in Azidalbumin keine wesentliche Änderung des Brechungsindex bedingt. Bei bakterieller Aufspaltung von Eiweiss tritt eine Verminderung des Brechungsexponenten ein, der durch Bakterien erzielte fermentative Prozess ist also von den eben beschriebenen ganz verschieden.

Pathol.-chem. Laborat. d. k. k. Krankenanstalt „Rudolfstiftung" u. d. k. k. serotherapeut. Inst. Wien.

H. Aron.

343. **Bruni**, G. und **Padoa**, M. — *„Sulle condizione di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici."* (Über die Bedingungen, unter welchen die Metallsulfide ausfallen und sich lösen.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, II, p. 525—529, 1905.

Nach Ostwald (Grundlinien) hängt die Ausfällung der Schwermetalle aus ihren neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoff vom Druck und der Konzentration des Gases ab. Die Reaktion

$$H_2S + ZnCl_2 \rightleftarrows ZnS + 2HCl$$

ist umkehrbar.

Durch starken Gasdruck muss demnach das Zink aus neutralen Lösungen reichlicher als gewöhnlich ausfallen, während z. B. PbS bei sehr kleinem H_2S-Druck umgekehrt sich in Säuren lösen muss. Die Verf. zeigten, dass in der Tat die Salze der Schwefelammoniumgruppe, welche als Sulfide gefällt werden, durch H_2S unter starkem Druck ausfallen. Man liess verflüssigtes H_2S-Gas in geschlossenem Gefäss auf die konz. Lösungen einwirken, was bei gewöhnlicher Temperatur einem Druck von ca. 15 Atmosphären entspricht.

Es fielen FeS, ZnS, CoS und NiS aus, während Mangansalze auch unter diesen Umständen keine Fällung gaben. MnS ist aber auch das am leichtesten lösliche Sulfid dieser Gruppe. Beim Öffnen der Röhre ging FeS wieder in Lösung, dagegen blieb ausser CoS und NiS auch ZnS ungelöst, es liegt hier demnach keine reversible Reaktion vor. Vom Kobalt und Nickelsulfid ist dieses Verhalten lange bekannt. Auch Zinksulfid muss demnach eine Zustandsänderung nach erfolgter Ausfällung erleiden, deren wahre Natur allerdings nicht bekannt ist.

Bei sehr schwachem H_2S-Druck löst sich gefälltes CdS wieder auf, was sich beim Durchleiten von Luft oder Wasserstoffgas zeigte. Quantitative Versuche über diese Verhältnisse werden die Verff. demnächst anstellen. H. Grossmann.

344. **Rohland, P.** — *„Neue Anwendungen der physikalisch-chemischen Theorien auf organische Vorgänge.“* Chemik.-Ztg., 1905, Bd. 29, p. 44.

Verf. bespricht, von physikalisch-chemischen Gesichtspunkten ausgehend, die nitrierende und oxydierende Eigenschaft der Salpetersäure; die nitrierende Wirkung ist der nicht dissoziierten Salpetersäuremolekel zuzuerkennen, die oxydierende ihren Ionen $H^{\cdot}$, NO_3', $NO_2^{\cdot}$, OH', $NO_3^{\cdot\cdot\cdot}$, ferner die Ionenbildung des Äthylalkohols, $H^{\cdot}$, C_2H_5O', $C_2H_5^{\cdot}$, OH', organische Hydratationsreaktionen, wie die Inversion des Rohrzuckers und andere, die Theorie der organischen Indikatoren auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes und der Theorie der Chromophore, schliesslich die Anwendung der Ionenbildung des Äthylalkohols auf das technische Problem des freien Kalkes im Zement. Autoreferat.

345. v. **Korányi**, A. und **Bence**, J. — *„Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Wirkung der Kohlensäure auf das Blut.“* Pflügers Arch., Bd. 110, H. 9/10, p. 513—532, 1905.

Bestimmungen des Brechungskoeffizienten des Serums, der Leitfähigkeit des Blutes und Serums und der relativen Viskosität des Blutes ergaben, dass unter der CO_2-Wirkung die Blutkörperchen gewisse Stoffe, Nonelektrolyte, an das Serum abgeben und Elektrolyte aus dem Serum aufnehmen. Diese Veränderung der Verteilung der Bestandteile des Blutes zwischen Serum und Blutkörperchen ist als Säurewirkung aufzufassen, wie dies Hamburger bewiesen hat.

Durch Säurezusatz zum Blute wird eine ähnliche Zunahme des Brechungskoeffizienten herbeigeführt wie durch CO_2, durch Zusatz von Lauge eine Abnahme, wie wenn die CO_2 durch einen O_2-Strom vertrieben wurde. Bei steigendem Laugezusatz nimmt der Brechungskoeffizient allmählich ab, erreicht ein Minimum und nimmt dann wieder zu. Je mehr CO_2 im Blute enthalten ist, desto mehr Lauge muss dem Blute bis zum Erreichen des Minimums des Brechungskoeffizienten zugesetzt werden. Aus den Veränderungen, welche das Blut nach Entfernung der CO_2 oder nach

Laugezusatz erleidet, folgt, dass unter CO_2-Wirkung im Venenblute eine Säurewirkung stattfindet. Das Blut enthält freie H-Ionen und ist als eine, wenn auch äusserst schwache, Säure anzusehen.

Zwischen Veränderung des Blutkörperchenvolumens, der Viskosität, der elektrischen Leitfähigkeit des Blutes und der Refraktion des Serums bestehen enge Beziehungen. Wahrscheinlich wird mit CO_2 beladenes Blut durch die H-Ionen der Säure H_2CO_3 kathodisch geladen, beim Vertreiben der CO_2 nimmt die Ladung der Blutkörperchen ab und schliesslich erscheint ihre ursprüngliche anodische Ladung. H. Aron.

Thermochemie.

346. **Kremann**, R. und **v. Hofmann**, R. — „*Über die Beständigkeitsgrenzen von Molekularverbindungen im festen Zustande und die Abweichungen vom Kopp-Neumannschen Gesetz.*" Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIb. Sitzung vom 21. Dez. 1905.

Die meisten der sogenannten Molekularverbindungen befinden sich auch unterhalb ihres Erstarrungspunktes in einem Dissoziationsgleichgewicht, was dadurch zum Ausdruck kommt, dass die Werte der spezifischen Wärmen derartiger Verbindungen grösser sind als sich nach dem Kopp-Neumannschen Gesetz berechnet.

Entfernt man sich jedoch mit der Abkühlungstemperatur genügend weit vom Erstarrungspunkt, dann wird die Dissoziation bei diesen Temperaturen Null und das Kopp-Neumannsche Gesetz gilt wieder.

Dieses Nullwerden des Dissoziationsgrades tritt bei den verschiedenen Verbindungen in verschiedenen Temperaturintervallen unterhalb des Erstarrungspunktes auf, was auf ganz bedeutende Unterschiede in der Bildungswärme derartiger Verbindungen schliessen lässt.

Autoreferat (R. Kremann).

347. **Thomsen**, J. — „*Zur Beurteilung des relativen Wertes kalorimetrischer Methoden.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 314—316, 1905.

Der Verf., der seinerzeit (cfr. Ref. No. 1424, Bd. II) darauf hingewiesen hatte, dass Berthelots Tabellenwerk, Thermochemie II, für flüchtige organische Verbindungen, beispielsweise Kohlenwasserstoffe und Haloidverbindungen, zusammengestellte Daten nur sehr geringe relative Genauigkeit darbieten, erwidert im gleichen Sinne auf eine Replik Berthelots in den Compt.-Rendus 140 (1497). Er weist darauf hin, dass dieselben als Grundlage für theoretische Untersuchungen unanwendbar sind.

R. Kremann.

348. **Leduc**, A. — „*Sur la chaleur de fusion de la glace.*" C. R., t. 142, p. 46—48, 1906.

Etant donnée la précision des mesures nécessaires l'auteur montre que conformement aux expériences de Laprovostaye et Desains confirmées par celles de Regnault et de Bunsen il convient de prendre pour la chaleur de fusion de la glace la valeur

$$h = 79.2 \text{ calories à } 15^{\circ}.$$

C. Marie.

349. **Jaeger**, W. und **von Steinwehr**, H. — „*Beitrag zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärmen.*" Mitt. aus d. Physik.-Techn. Reichsanstalt; ZS. f. physik. Chemie, Bd. 53, p. 153—165, 1905.

Die Arbeit enthält z. T. auf Grund neuer Versuche eine eingehende Besprechung der Eichung, der Fehlerquellen, der Korrektionsgrössen und

Genauigkeitsgrenzen bei Messungen von Verbrennungswärmen mit dem Kalorimeter, deren Details hier nicht wiederzugeben sind.

W. Kösters.

Elektrochemie.

350. **Jones**, Harry C. and **Bingham**, Eugene C. — „*The Conductivity and Viscosity of Solutions of certain Salts in Mixtures of Acetone with Methyl Alcohol, with Ethyl Alcohol and Water.*“ Amer. Chem. Journ., 34, p. 481—554, 1905.

This investigation is a continuation of the work of Jones and Lindsay, and Jones and Carroll, on the conductivity of solutions of electrolytes in mixed solvents, and on the viscosity of such solutions. A special form of cell was constructed for work with solutions in acetone as the solvent, since the acetone vapor must not be allowed to come in contact with rubber or wax. The cells were closed by means of ground-glass stoppers, to prevent all evaporation, especially at the higher temperature.

The viscosities were measured by the form of viscosometer recommended by Ostwald.

The salts that were employed are; lithium nitrate, potassium iodide, and calcium nitrate. The conductivities in every one of the pure solvents, separately, and in mixtures of every one with every other one, were measured over a considerable range of dilution: in general, from five to sixteen hundred litres. A number of mixtures of every solvent with every other solvent were employed. These usually had the compositions twenty-five, fifty, and seventy-five percent of one solvent in the other.

The viscosity of calcium nitrate in the pure solvents, as well as in a large number of mixtures of these solvents, was measured.

The results led to the conclusion that the hyperbola is the normal curve for viscosities.

It was found that the conductivities in the case of mixtures of acetone and water exhibit the minimum already observed by Jones and Lindsay and Jones and Carroll, in other cases.

Lithium nitrate and calcium nitrate in mixtures of acetone with methyl and ethyl alcohols, showed a maximum in conductivity. This might be due either to an increase in the dissociation, or to a decrease in the size of the ionic sphere, that is the sphere of the solvent which the ion drags along with it.

A number of lines of evidence, direct and indirect, are cited to show that there is no appreciable increase in dissociation in the mixed solvents.

The viscosity measurements show that there is no increase in molecular aggregation, and from the hypothesis of Dutoit and Aston, there would be no increase in the dissociating power.

Jones and Carroll have shown in the case of alcohol and water, that there is practically no increase in dissociation in the mixtures.

Direct measurements of dissociation have not shown any marked increase in dissociation, in the mixed solvents.

The conclusion is, therefore, drawn that the maximum in conductivity is due to a change in the dimensions of the atmospheres about the ions.

The conclusion of Dutoit and Friderich and of Jones and Carroll, that conductivity is proportinal to the dissociation, and inversely proportional to the viscosity, is not complete. We must also take into account possible changes in the sizes of the ionic spheres.

Jones.

351. Chanoz, M. — *„Recherche de la pureté des électrolytes. Fixation d'une limite supérieure au degré d'hydrolyse des solutions salines concentrées par l'emploi des chaines liquides symétriques présentant une surface fraîche de contact.“* C. R., t. 141, p. 881—883, 1905.

Dans la chaîne symétrique

$$\overset{(1)}{MR \mid H_2O} \mid MR$$

ayant en (1) une surface fraîche de contact par écoulement de MR dans H_2O un électrolyte pur non hydrolysé ne donne pas de phénomène électrique.

La présence d'une impureté fait apparaître une différence de potentiel quand les deux ions étrangers ont des vitesses assez distinctes et sont en quantité suffisante.

Exemples de résultats:

Solutions considérées	Nombre de molécules par litre des corps étrangers constituant l'impureté	Polarité du côté mobile et intensité de la force électromotrice en millivolts
Acide tartrique normal	0,0025 SO_4H_2	+ 5 environ
NaCl normal	0,05 KCl	— 3 „
	0.0001 HCl	— 10 „
SO_4Na_2 1/2 normal. . .	0.001 NaCl	+ 0,9 „
	0.00005 SO_4H_2	— 5 „
SO_4Mg 1/2 normal . . .	0.00005 SO_4H_2	— 30 „

On peut déduire des valeurs observées la valeur maxima de l'hydrolyse. On trouve ainsi:

Solutions étudiées	Le nombre de molécules de sel dissociées pour 1000 mol. est inférieur à
$CdCl_2$ 1/2 normale	0,5
CdJ_2 1/2 „	0,5
SO_4Cd 1/2 „	0,02
SO_4Zn 1/2 „	0,03
SO_4Mn 1/2 „	0,2
SO_4Cu 1/2 „	0,5

C. Marie.

352. Wegscheider, Rud. — *„Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren (II. Mitteilung).“* Mon. f. Chem., 26, p. 1235 bis 1239, 1905.

Es wird ein Rechenverfahren gegeben, um aus Leitfähigkeitsmessungen an zweibasischen Säuren die Konstanten beider Dissoziationsstufen zu berechnen. Erforderlich sind Näherungswerte beider Konstanten, die man sich wohl immer verschaffen kann. Autoreferat.

353. Przibram, K. — *„Über das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in schlechtleitenden Flüssigkeiten und seine Beziehung zu den polaren*

Unterschieden bei der elektrischen Entladung." Physik. ZS., Bd. 6, p. 473—474, 1905.

Der Verf. hat in einer früheren Mitteilung gezeigt, dass in denjenigen schlecht leitenden Flüssigkeiten, in denen sich die negativen Ionen rascher bewegen als die positiven, das positive Büschel in der Länge überwiegt, und umgekehrt. Als Mass für das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten wurde das Verhältnis der Potentialabfälle an den beiden Elektroden genommen, wie es sich beim Durchgang des Stromes aus Potentialmessungen an einer Sonde in der Nähe der Elektroden ergab.

In vorliegender Arbeit wird diese Methode etwas verfeinert und auf eine Reihe von Alkoholen und Fettsäuren ausgedehnt. Es findet sich, dass in den tertiären Alkoholen und den Isosäuren die negativen Ionen rascher wandern, während in den andern Alkoholen und Säuren die positiven leichter beweglich sind. Ganz dem obigen Ergebnis entsprechend, sind hier im ersteren die positiven Funken die längeren, im letzteren die negativen. Die Übereinstimmung zeigt, dass in diesen Flüssigkeiten die Entladung von denselben Ionen bestimmt wird, die auch die Ursache ihrer Leifähigkeit sind. Bei sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten wie Toluol, Benzol und Pentan allerdings hängt das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in hohem Grade von der Reinheit der Substanz ab, während doch die positiven Funken immer länger sind als die negativen. Es erscheint verständlich, dass, je schlechter eine Flüssigkeit an sich leitet, desto stärker fremde Beimengungen die Bestimmung der Beweglichkeit beeinflussen werden. Die Funkenlänge dagegen wird, da bei der Entladung jedenfalls die grosse Mehrzahl der Ionen aus der grossen Masse der Flüssigkeit selbst entnommen wird, von der Verunreinigung weniger beeinflusst werden. A. Becker.

354. **Müller**, E. und **Lucas**, R. — „*Über die kathodische Verstäubung von Tellur.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 521—525, 1905.

Die kathodische Verstäubung des Te ist schon seit hundert Jahren bekannt. Bei 10—70 Volt erhält man in reinem Wasser kolloidale Lösungen, deren Farbe mit steigender Spannung von violett nach dunkelbraun übergeht, analog den von Gutbier chemisch erhaltenen Hydrosolen. Es entsteht dabei kathodisch kein Wasserstoff, was von Magnus 1829 auf die Einwirkung von Sauerstoff auf TeH_2 zurückgeführt wurde. Die Verstäubung ohne Wasserstoffentwickelung findet aber auch bei völligem O-Abschluss statt. Dabei entspricht der Kathodenverlust etwa der Wertigkeit 1,2, so dass Verff. annehmen, primär gebildetes Te′ zerfalle in Te und Te″, welch letzteres als TeH_2 im Elektrolyten auftritt. In KOH bildet sich bei 4 Volt an der Te-Kathode eine purpurrote Lösung (Polytellurid), an deren Grenzflächen sich Te-Staub abscheidet. Zersetzungspunktbestimmungen ergaben in n/10 KOH 1,05 Volt gegen die Dezinormalelektrode; bei absteigender Polarisation erweist sich der Kathodenvorgang als nicht umkehrbar. Verff. vermuten, dass auch die von Bredig und Haber beobachtete Kathodenzerstäubung auf die primäre Bildung instabiler negativer Metallionen zurückzuführen wäre.

Braunschweig. Spitzer.

355. **Müller**, E. und **Nowakowski**, R. — „*Über das kathodische Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur. II.*" ZS. f. Elektrochem., Bd XI, p. 931—936, 1905.

Diese vorläufige Mitteilung ist durch die Veröffentlichung von Leblanc (ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 813) veranlasst. Verff. finden die Wertig-

keit, mit der Selen kathodisch in Lösung geht, für 0,1—1,0 KOH zu etwa 0,7 (Leblanc; 0,454); die wahrscheinlichen Ursachen dieser Differenz werden erörtert. Für Schwefel wurde in 0,1 KOH 0,57 – 0,89 gefunden. Die Wertigkeit des Tellurs steigt mit Erhöhung der Alkalität auf 1,3.

Die Zersetzungsspannungen der 3 Metalloide wurden mit möglichst grossen Oberflächen in 0,1 n KOH bestimmt und gefunden: S 0,53; Se 0,804; Te 1,07 Volt gegen die Dezinormalelektrode; die Reihenfolge ist die der Atomgewichte und ist der Reihe: Chlor, Brom, Jod analog. Die Verstäubungserscheinungen lassen sich, wie von Müller und Lucas bereits für das Tellur behauptet, durch die Spaltung geringwertiger Ionen in höherwertige und das Element deuten; die Vorstellung der Te'-Ionen ist besser durch Te_2'' zu ersetzen; für Se und S sind Se_x'' und S_y'' anzunehmen, wobei x und y nicht ganz sicher bestimmt sind; y wahrscheinlich = 4. Mit steigender Alkalität findet die Tellurverstäubung entfernter von der Kathode statt, was aus dem Einfluss der OH'-Konzentration auf das Gleichgewicht

$$Te_2'' \rightleftarrows Te + Te''$$

zu erwarten ist; der Unterschied gegen die von Haber bei Pb, Cd usw. beobachtete Zerstäubung unmittelbar an der Kathode ist bloss graduell, nicht prinzipiell. Darauf, dass Te auch positive Ionen bilden kann, ist von Müller bereits vor längerer Zeit verwiesen worden. Die rein chemische Löslichkeit der 3 Metalloïde S, Se, Te in NaOH spricht klar für ihr Vermögen, sowohl +- als —-Ionen zu bilden. Vielleicht beruht darauf ihre (elektrolytische?) Leitfähigkeit im festen Zustande.

Braunschweig, Technische Hochschule. Spitzer.

356. The Svedberg. — *„Über die elektrische Darstellung einiger neuer kolloidaler Metalle."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 3616—3620, 1905.

Zur Herstellung kolloidaler Metalle können wir uns vor allem der Bredigschen Methode der elektrischen Kathodenzerstäubung bedienen.

Die Versuche, die Bredigsche Methode in organischen Flüssigkeiten zur Herstellung von Metallorganosolen zu verwenden, misslangen. Von weicheren Metallen erhält man zwar Sole, die Flüssigkeiten werden jedoch unter starker Kohleabscheidung zersetzt. Ferner schmelzen oft die Elektroden, so dass zur Vermeidung dieser Übelstände die Stromstärke herabgesetzt werden muss, dann tritt aber keine Zerstäubung mehr ein.

Der Verf. hat nun zwei Methoden ausgearbeitet, welche die besprochenen Übelstände vermeiden und darauf beruhen, dass immer das Potential gesteigert wird und, um die Zersetzung der organischen Flüssigkeit zu verhindern, die Stromstärke entsprechend herabgesetzt wird.

Nach der ersten Methode wird das zu zerstäubende Metall als Folie in der Lösungsflüssigkeit suspendiert. Zu Elektroden wird ein schwer zerstäubbares Material (Eisen, Aluminium) verwendet, die Potentialdifferenz beträgt etwa 110 Volt.

Unter lebhafter Bewegung der Metallteilchen und intensiver Funkenentwickelung zerstäubt das Metall. So gewann der Verf. kolloidales Zinn, Gold, Silber und Blei.

Bei den in kathodischer Hinsicht „harten" Metallen versagt die Methode jedoch. In solchem Falle schaltete der Verf., um bei hohem Potential geringe Stromstärke zu erzielen, an die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite einen Glaskondensator von

225 cm² belegter Oberfläche parallel und führte die Sekundärpole zu den Elektroden.

Diese tauchten nun in eine Porzelanschale, in der das Metall in granuliertem oder fein zerschnittenem Zustande von der Flüssigkeit überschichtet sich befand. Bei Schliessung des Stromes zerstäubt das Metall unter heftigem Funkenspiel und in wenigen Minuten bildet sich ein tief dunkles Sol.

Nach dieser Methode erhielt der Verf. eine Reihe kolloidaler Metalle in Äthyläther.

Besonders interessant ist die beobachtete Bildung von Aluminiumsol und das Auftreten von kolloidalen Alkalimetallen, welch letztere allerdings sehr instabil sind. R. Kremann.

357. **Müller**, E. und **Soller**, M. — *„Die Rolle des Bleisuperoxydes als Anode bei der elektrolytischen Oxydation des Chromsulfates zu Chromsäure."* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 863—872, 1905. Nach der Dissertation von Max Soller, Zürich, 1905, bei Knapp in Halle. 8°. 100 S.

Regelsberger erklärt den Unterschied zwischen PbO_2-Anoden, an denen Chromsulfat mit hoher Stromausbeute oxydiert wird, und Pt-Anoden, an denen nur minimale Oxydation stattfindet, durch die rein chemische Einwirkung des PbO_2, das durch den Strom wieder regeneriert wird, während Leblanc und Coehn eine Überspannung des Sauerstoffs am PbO_2 annehmen. Es zeigte sich aber, dass aus Schwefelsäure der Sauerstoff an beiden Anodenmaterialien bei etwa dem gleichen Potential entweicht, und dass Zusatz von Chromsulfat beim PbO_2 eine deutliche Depolarisation hervorbringt, während das Platinanoden-Potential dadurch erhöht wird. Nur am PbO_2 findet merkliche Chromsäurebildung statt; Spuren von Pb oder Cl im Elektrolyten führen auch an Platinanoden zur Chromoxydation. Sie wird durch niedere Stromdichte und hohe Temperatur begünstigt.

Somit ist Regelsbergers Ansicht die richtige.

An platiniertem Platin ist bei niedrigerem Potential die Stromausbeute etwa $^1/_3$ der an PbO_2 zu beobachtenden.

Braunschweig-Dresden. Spitzer.

358. **Müller**, E. und **Spitzer**, F. — *„Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abhängigkeit vom Anodenmaterial."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 918—931, 1905.

Die Oxydation von alkalischen Ammoniaklösungen (NaOH und NH_3 je 2 molar) an verschiedenen Anoden verläuft je nach dem Anodenmaterial verschieden und bei verschiedenem Potential. Am glatten Platin wird bei sehr hohem Potential hauptsächlich Nitrat und Stickstoff neben geringen Mengen von Sauerstoff und Nitrit gebildet; ausserdem werden etwa 23% des Stromes zur Oxydation in einer bisher unaufgeklärten Weise vernutzt. An Anoden aus anderen Metallen (Fe, Ni, Co, Pb, Ag, Cu) tritt bei weit niedrigerem Potential starke Nitritbildung auf, während nur wenig N_2 entsteht.

Die Anoden werden z. T. stark angegriffen. Silber und Blei gehen quantitativ in Lösung. Am Co findet auch Nitratbildung statt. Das sich an Platinanoden einstellende hohe Potential wird durch Zusatz von Salzen von Ni, Ag, Cu, Co zum Elektrolyten sehr erniedrigt und gleichzeitig setzt starke Nitritbildung ein. Die Anode überzieht sich dabei mit den Oxyden der betreffenden Metalle (Ni, Ag, Cu; Co gibt keinen Überzug). Kupfersalzzusatz erniedrigt

das Potential der Platinanode zuerst sehr rasch, weiterhin langsam, im ganzen um etwa 1,3 Volt; gleichzeitig geht der auf Stickstoffentwickelung entfallende Stromanteil von 40 % auf 2,2 % herab, so dass schliesslich mit etwa 98 % des Stromes Nitrit gebildet wird. Verwendet man Platin- oder Eisenanoden, die von vornherein mit solchen Metalloxyden überzogen sind, in schwermetallfreiem Elektrolyten, so sind Potential und Stromverteilung sehr ähnlich denen, die sich an Anoden aus dem betreffenden Metall oder bei Salzzusatz einstellen. Die Verff. erklären diese Verhältnisse durch das an verschiedenen Anodenmaterialien verschieden hohe Sauerstoffentwickelungspotential und durch katalytische Wirkungen des Materiales.

Braunschweig, Technische Hochschule. Spitzer.

359. Ehrenfeld, R. — „*Zur elektrolytischen Reduktion der Kohlensäure.*" (Mitt. aus dem Labor. des Prof. Habermann, k. k. technische Hochschule in Brünn.) Chem. Ber., Bd. 38, p. 4138—4143, 1905.

Nach Coehn und Jahn (Chem. Ber., Bd. 37, p. 2836, 1904) ist es das HCO_3-Ion, welches bei der praktischen Elektrolyse kalt gesättigter K_2SO_4-Lösungen unter Durchleiten von Kohlendioxyd zu Ameisensäure reduziert wird. Verf. weist nun die Bildung von Ameisensäure bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Ammonkarbonatlösung nach, wie sie in der analyt. Chemie Verwendung findet. Als Kathode wird amalgamiertes Zink verwendet, die Spannung beträgt im Durchschnitt 6,2 Volt, die Stromdichte 0,067 Amp. qcm. In zehnfach verdünnter Lösung, sowie in Ammonkarbamat- und kalt gesättigter Sodalösung erfolgt unter analogen Bedingungen keine Reduktion. Für die Annahme, dass in Analogie mit dem HCO_3-Ion das NH_4CO_3-Ion in der gesättigten Lösung der Reduktion unterliegt, sprechen die negativen Ergebnisse der Elektrolyse der verdünnten Lösung, dagegen jedoch das Ausbleiben der Ameisensäure in gesättigter Sodalösung. Somit scheint wohl der Schluss am nächstliegendsten, dass das HCO_3-Ion der Reduktion zwar unterliegt, dass jedoch noch andere Faktoren die elektrolytische Bildung der Ameisensäure beeinflussen. Über genaue Messungen der Spannung an der Kathode, sowie Bestimmung der quantitativen Ausbeute an Ameisensäure soll noch berichtet werden.

Autoreferat.

360. Brand, K. — „*Die partielle Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitrokörper auf elektrochemischem Wege. I. Mitteilung.*" Chem. Ber., Bd. 38, p. 4006—4014, 1905.

Der Verf. berichtet über Versuche, nach denen es ihm gelungen sei, die partielle Reduktion von m-Dinitrobenzol auch auf elektrochemischem Wege durchzuführen.

Da die Versuche rein präparativer Natur sind und theoretischer Behandlung mangeln, sei wegen der näheren Einzelheiten auf die Originalabhandlung verwiesen. R. Kremann.

361. Kausch, O. — „*Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung des Ozons auf elektrischem Wege.*" Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 69—74, 90—96, 178—180, 1905.

Eine Übersicht über die in der Patentliteratur der letzten Zeit beschriebenen Neuerungen auf dem Gebiete der elektrischen Darstellung von Ozon. Berichtet wird unter anderem über die Patente von Strong, G. L. Courtis, Jarnold, M. Otto, Blackmarr und Wiltord, Déchaux, der Firmen

Compagnie Francaise de l'Ozone und Ozon Maatschappij, schliesslich über die Erfindungen von Hoyne und Elworthy. E. Abel.

362. **Neuburger,** A. — *„Die Entwickelung und der gegenwärtige Stand der Elektrochemie."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 133—135, 158 bis 160, 189—191, 1905.

Bericht über die Forschungen Faradays mit stellenweise wörtlicher Zitierung der wesentlichen Paragraphe aus seinen Originalpublikationen.

E. Abel.

363. **Krüger,** M. — *„Die Elektrochemie im Jahre 1904."* Elektrochem. ZS., Bd. 12, p. 12—81, 96—100, 1905.

Jahresübersicht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Elektroanalyse und der anorganischen und organischen Elektrochemie.

E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

364. **Ciamician,** G. und **Silber,** P. — *„Chemische Lichtwirkungen. X. Mitteilung."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 3813—3824, 1905.

Nitrobenzol wird in Lösung von Alkoholen der Fettreihe zu Anilin reduziert.

Ausser Nitrobenzol kommt nur den Nitrotoluolen diese Fähigkeit zu.

Von den untersuchten vier Alkoholen ist Methylalkohol bezüglich der Reduktionsfähigkeit fast unwirksam, während Äthyl-, Propyl- und Isoamylalkohol keinen wesentlichen Unterschied in ihrer Wirkungsweise zeigen.

Ausser Anilin konnten die Verff. p-Amidophenol nachweisen, was darauf hindeutet, dass die Reduktion zu Anilin stufenweise erfolgt, indem sich intermediär Phenylhydroxylamin bildet, das leicht in Amidophenol übergeht.

Ausserdem fanden sich in den Reduktionsprodukten drei Chinolinbasen: das Chinaldin, α, β-Äthylmethylchinaldin und α, β-Isobutylisopropylchinolin.

Bei Einwirkung von aromatischen Aldehyden, z. B. Benzaldehyd auf Nitrobenzol vollzieht sich folgende Reaktion:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2,$$

während Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydiert wird.

Das Nitrosobenzol selbst geht leicht in Azobenzol über, und dieses wiederum in das isomere o-Oxyazobenzol, welche Stoffe aus der Reaktionsmasse statt des primär gebildeten Nitrosobenzols isoliert werden.

Das Phenylhydrooxylamin erhält man in Gestalt seiner Dibenzoylverbindung, das Anilin in Form von Benzanilid.

Von den anderen zahlreichen untersuchten Aldehyden gab nur Anisaldehyd analoge Resultate wie Benzaldehyd.

Ketone wie Aceton, Acetophenon lassen Nitrobenzol unter dem Einfluss des Lichtes unverändert. R. Kremann.

365. **Opolski,** St. — *„Über den Einfluss des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Thiophenhomologen."* Bull. Intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, p. 548—557, 1905.

In einer ersten Mitteilung (Bull. Krakau, 1904, 727) zeigte der Verf., dass die Chlorierung bei α-Methyl und α-Äthylthiophen anders verlaufe als bei Benzolhomologen. Ebenso verhält sich das neu untersuchte α-Buthylthiophen, das im Sonnenlicht und in der Wärme fast nur Kernsubstitutionsprodukte gibt. Dagegen liefert β-Methylthiophen im Lichte und bei hoher

Temperatur überwiegend Seitenkettensubstitutionsprodukte. Eine Erklärung für diese Tatsachen liegt nach dem Verf. in der vorwiegend aromatischen Natur des Thiophenkernes, welche jedoch in den β-Verbindungen infolge der grösseren Entfernung der Seitenkette vom Schwefelatom erheblich geschwächt erscheint. H. Grossmann.

366. **Luther**, Robert und **Weigert**, Fritz. — „*Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. Anthrazen und Dianthrazen. I.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 297—328, 1905.

Anthrazen wandelt sich im Licht bei höherer Temperatur (z. B. in siedendem Phenetol bei 170°) in unlösliches, nicht sublimierbares und nicht fluoreszierendes Dianthrazen (Schmp. zwischen 270 und 280°) um. Im Dunkeln verläuft die Reaktion quantitativ im umgekehrten Sinne. Die Umwandlung findet im gasförmigen, flüssigen und festen Zustande statt. Zur Bestrahlung diente eine Bogenlampe, die Bestrahlungsgefässe, mit eingeschliffenem Rückflusskühler versehene Glaszylinder, die sich zum Teil durch Al-Hülsen abblenden liessen, trugen oben eingeschliffene Stöpsel, durch welche während des Versuchs Proben mittelst Pipette entnommen wurden. Zur Analyse wurde nach Destillation des Lösungsmittels unter vermindertem Druck das Gemisch bei 110° belassen, wobei das Anthrazen quantitativ fortsublimiert, während das Dianthrazen zurückbleibt. Um bei verschiedenen Temperaturen arbeiten zu können, liessen Verff. das Lösungsmittel in geeigneter Weise bei verschiedenen Drucken sieden. Die wesentlichsten Ergebnisse der Untersuchung sind die folgenden:

Die Umwandlung von Dianthrazen (D) in Anthrazen (A) ist ein monomolekularer Vorgang und geht im Dunkeln praktisch vollständig vor sich. Der Geschwindigkeitskonstante wächst mit Erhöhung der Temperatur um 10° um 2,8. Die Konzentration an D ist im Gleichgewicht proportional der Helligkeit und der bestrahlten Oberfläche, umgekehrt proportional dem Volumen der Lösung. Der Proportionalitätsfaktor K ist bei konzentrierteren Lösungen unabhängig von der Konzentration des Anthrazens. Die Konzentration des Dianthrazens (C_D) wird mit steigender Temperatur kleiner, ebenso der Faktor K, für letzteren beträgt die Abnahme pro 10°: 0,34. In geringem Masse ist der Wert von K auch von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Die Rückverwandlung von D in A wird vom Licht nicht beeinflusst. Für die Reaktionsgeschwindigkeit liess sich eine empirische Formel aufstellen, die sich den beobachteten Daten gut anpasst.

Hinrichsen.

367. **Luther**, Robert und **Weigert**, Fritz. — „*Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. Anthrazen und Dianthrazen. II.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 385—427, 1905.

Die Verff. setzten die in der vorhergehenden Abhandlung ausgeführten Versuche noch nach einigen Richtungen fort und behandeln die experimentellen Daten theoretisch auf Grund der Gesetze der Photokinetik. Es wurde gezeigt, dass das allgemeine Wittwer-Nernstsche Prinzip zur Deutung aller experimentellen Befunde nicht ausreicht. Die photochemischen „Gleichgewichte“ haben stationären Charakter. Um quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuchen zu erlangen, muss man die Existenz von absorbierenden Zwischenstoffen bei der Reaktion annehmen.

Hinrichsen.

368. **Stark**, J. und **Küch**, R. — „*Elektrische und spektrale Eigenschaften des Lichtbogens zwischen Cd-, Zn-, Pb-, Bi-, Sb-, Te- und Se-Elek-*

troden in evakuierten Quarzglasröhren." Physik. ZS., Bd. 6, p. 438 bis 443, 1905.

Die Verff. geben in der vorliegenden Mitteilung Einzelheiten über die Konstruktion und Wirkungsweise der neuen von W. C. Heraeus angefertigten Metallampen, bei denen der elektrische Lichtbogen zwischen Metallelektroden in einer kleinen evakuierten Quarzröhre brennt, wenn derselbe mit Hilfe eines Induktionsfunkens bei gleichzeitiger starker Erhitzung der Röhre im Leuchtgasgebläse gezündet wird. Die Stromzuführung geschieht durch zwei Stifte aus Nickelstahl, die in enge Ansatzröhrchen eingeschliffen und an ihrem aussen liegenden Ende mit dem Quarz luftdicht verkittet sind. Die Lampen brennen mit einer Betriebsspannung von 100 bis 220 Volt bei Vorschaltung eines Widerstandes. Dabei verbrauchen die Cd-Lampe 2—5 Amp., die Zn-Lampe 3—5 Amp., während z. B. die Pb-Lampe etwa 8—10 Amp. nötig hat. Von Vorteil ist ausserdem, wenn die Röhren beständig an die Luftpumpe angeschlossen sind, damit ein gutes Vakuum erhalten bleibt. Nur Cd- und Zn-Lampen können auch abgeschmolzen von der Pumpe lange Zeit brennen, ohne sehr viel Gas zu entwickeln.

Diese Lampen dürften für die wissenschaftliche Untersuchung der elektrischen Strömung zwischen Metallelektroden oder der Spektren der Metalldämpfe insofern von grosser Wichtigkeit sein, als sie die Beobachtung unter sehr konstanten Bedingungen und unabhängig von etwa störendem Gas ermöglichen. Die Verff. weisen hierauf hin und geben einige Versuche an, die sie zum Studium der Linien- und Bandenspektra und des Einflusses der Temperatur auf letztere ausgeführt haben. A. Becker.

369. Baly, E. C. C. and **Collie,** J. N. — „*The Ultra-violet Absorption Spectra of Aromatic Compounds. Part I. Benzene and certain Mono-substituted Derivatives.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 1332—1346, 1905.

In two previous papers (Baly and Desch, Trans. Chem. Soc., 85, p. 1029, 1904; 87, p. 766, 1905; cf. These Abstracts, Bd. I, No. 1613, Bd. II, No. 1486) the view has been put forward that the absorption bands in the ultra-violet absorption spectra of organic compounds are due to the existence of tautomeric processes within the molecule. In extending the observations to benzene and its derivatives the present authors have reached the following conclusions:

1. Benzene presents seven absorption bands (confirming Hartley and Huntington, Phil. Trans., 170, p. 257, 1879), the formation of which may be accounted for by there being seven, and only seven, possible different types of making and breaking linkings produced by the internal motions of the benzene molecule.
2. The introduction of a single substituent group modifies the absorption spectrum of benzene, different types of absorption being produced according to the nature of the substituent group.
3. In the case of a single alkyl group, the first two benzene bands persist, the other five being replaced by a single broad band.
4. Unsaturated nitrogen in the α-position, as in aniline, gives a broad persistent band with head below the benzene bands. Substitution in the NH_2 group of H and H_2 by (CH_3) and $(CH_3)_2$ reduces the persistence of the band. Aniline and its mono- and di-methyl ethers in presence of three equivalents of HCl approximate in absorption to the monoalkyl benzenes. Dimethylaniline itself approximates to this type.

5. **Oxidic α-oxygen, as in anisole, gives a broad persistent band divided into two near the head.**
6. **Oxidic β-oxygen** gives a short band, and at lower concentrations **the first two benzene bands.**
7. **Ketonic β-oxygen gives strong general** absorption.
8. **Ketonic and** oxidic **β**-oxygen **together** produce slight general **absorption.**
9. **Unsaturated** atoms in the δ-position produce no effect upon **absorption.** E. W. Lewis.

370. Goldstein, E. — *„Untersuchung der Phosphoreszenz anorganischer Präparate.“* Verh. d. D. Physik. Ges., Bd. 7, p. 16—19. 1905.

Der Verf. beschreibt eine Vorrichtung zur Demonstration der Fluoreszenz und Phosphoreszenz durch Kathodenstrahlen. W. Kösters.

371. Wood, R. W. — *„The Fluorescence of Sodium Vapour and the Resonance Radiation of Electrons.“* Phil. Mag. (6). 10. p. 513—525. 1905.

The lateral emission of yellow light by sodium vapour when illuminated by the light from a very intense sodium flame, has at last been detected. The same phenomenon has been observed in the region of the channelled absorption, but in this case radiations of other wave-lengths are emitted as well as those of the same period as that of the exciting light.

As the phenomenon is probably different from that of fluorescence it is termed „resonance radiation“.

The apparatus, in its final form, consisted of a seamless steel tube, 3 inches in diameter and 30 inches in length, with a steel tube retort, in which a large quantity of sodium could be stored, placed inside it at the centre.

The large tube was fitted with plate-glass ends, and a side tube for exhaustion. The ends of the retort were closed by steel discs provided with oval apertures through one of which the illuminating beam was focussed in the dense layer of sodium vapour obtained by heating the retort.

With white light illumination the fluorescence spectrum is made up of a large number of hazy lines arranged in groups or bands which are close together in the vicinity of the D lines, but widen in the blue region. There is a hazy band coincident with the D lines, this can be resolved into a double line if the vapour is not too dense. These lines only appear when the vapour is stimulated with light of the wave-length of the sodium lines, i. e. the fluorescent light can be regarded as an emission of light by the electrons, in virtue of the vibrations excited by the incident light.

There is, further, a red fluorescence, the spectrum of which is crossed by a large number of dark bands: these are only conspicuous when the density of the vapour is considerable.

With approximately monochromatic light, the stimulation of the vapour results in the emission of light, the spectrum of which consists of a number of more or less regularly spaced lines of different intensities. The slightest change in the wave-length of the exciting light results in the disappearance of these lines, and the appearance of another set. This is an indication that the molecule contains a number of groups of electrons,

the excitation of any one of which causes the entire group to vibrate, without disturbing the other groups. The number of groups has not yet been ascertained, but the photographs indicate that there are at least four, and probably more.

The band at the D lines only appeared when the light from a corresponding part of the spectrum fell upon the vapour, showing that the electron system which produces these lines is independent of the system which gives rise to the channelled spectra.

The yellow end of the spectrum appears only when the stimulating light is blue violet. The region of maximum fluorescence moves down the spectrum as the stimulated region region moves up.

Radiations both above and below the excited region are present, showing that Stokes' law is not obeyed. W. W. Taylor.

372. **Behn,** U. und **Heuse,** W. — *„Über Momentaufnahmen mit Schlitzverschluss vor der Platte."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 218 bis 229, 1905.

Im Anschluss an einige Ausführungen von E. Bose (Physikal. ZS., 6, 151, 1905) geben die Verff. eine interessante, durch zahlreiche Diagramme und Abbildungen erläuterte Diskussion über den prinzipiellen Fehler von Momentaufnahmen, die mit Hilfe eines vor der Platte sich bewegenden Schlitzverschlusses hergestellt sind. Dieser Fehler ist darin begründet, dass die einzelnen Plattenpartien zeitlich nacheinander belichtet werden, was bei der Photographie schnell bewegter Objekte Veranlassung zu erheblichen Störungen geben kann. K. Schaum.

Chemie.

373. **Stock,** A. und **Siebert,** W. — *„Die Modifikationen des Antimons."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 3837—3844, 1905.

Nach Untersuchungen der Verff. existiert das Antimon wie das Arsen in drei Modifikationen, in einer gelben, schwarzen und metallisch-grauen.

Letztere, die stabilste, ist die bisher bekannteste und kommt in der Natur vor; ihre Dichte ist 6,7, ihr Schmelzpunkt 632°. Schwarzes Antimon kann nach drei Methoden erhalten werden:

1. durch Umwandlung aus der gelben Form,
2. durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf flüssigen Antimonwasserstoff bei Temperaturen über — 90°,
3. Durch schnelle Abkühlung der Dämpfe der gewöhnlichen grauen Modifikation.

Die Dichte der schwarzen Modifikation beträgt 5,3. Bei Erhitzen unter Luftabschluss geht die schwarze Modifikation in die stabile graue Modifikation über, was unter Wärmeentwickelung bei 400° momentan erfolgt. Viel schwieriger erfolgt die Bildung der gelben der instabilsten Modifikation. Durch Einwirkung von Sauerstoff auf flüssigen Antimonwasserstoff knapp über seinem Erstarrungspunkt, das ist bei — 90°, erhalten die Verff. nur geringe Mengen von der gelben Modifikation. Dagegen gelang deren Darstellung sehr gut nach der Reaktion:

$$SbH_3 + 3\,Cl = Sb + 3\,HCl$$

besonders wenn Lösungen von Chlor und Antimonwasserstoff in flüssigem Äthan aufeinander einwirkten.

Diese Modifikation ist die instabilste und geht schon über — 90° in die schwarze Modifikation über.

Nach Meinung der Verff. dürfte das Cohensche explosive α-Antimon identisch sein mit der von den Verff. dargestellten schwarzen Modifikation.

R. Kremann.

374. Fortini, V. — *„Su alcune nuove relazioni di analogia fra tallio e alluminio."* (Über einige neue Analogiebeziehungen zwischen Thallium und Aluminium.) Gazz. chim., XXXV, II, p. 450—460, 1905.

Im Anschluss an die vorläufige Mitteilung von Piccini und Fortini (ZS. f. anorg. Chem., 31, 1902, 451) teilt Verf. die Resultate seiner nach dem Ableben von Piccini fortgesetzten Studien mit. Thallisulfat vereinigt sich mit den Sulfaten des Ammoniums, Kaliums, Rubidiums und Caesiums zu Doppelsulfaten von der allgemeinen Formel $M_2Tl_2(SO_4)_4 8H_2O$. Die Beständigkeit dieser Verbindungen nimmt in der Reihenfolge NH_4, K, Rb, Cs stark ab, indem die elektropositiveren Elemente eine steigende Tendenz zur Bildung wasserärmerer Hydrate zeigen. Die Kristallform des sehr beständigen Ammoniumsalzes wurde von Panichi bestimmt.

Versuche, aus übersättigten Alaunlösungen analoge Hydrate mit $8H_2O$ darzustellen, führten bisher noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis, obgleich sich aus der ruhig stehenden, sterilisierten übersättigten Lösung des Ammoniumalauns beim Eintragen von Keimen des Thalliumdoppelsalzes mit $8H_2O$ Kristalle abschieden, deren Form mit der des Thalliumsalzes identisch war. Die Isolierung der sehr labilen Kristalle war jedoch bisher nicht möglich. Löslichkeitsbestimmungen des Kalium- und Ammoniumalauns in Wasser zwischen $20-100^0$ (im Abstande von 10^0) zeigten bei ca. 90^0 enorme Zunahme der Löslichkeit, was vielleicht auf der Bildung einer wasserärmeren Verbindung (mit $8H_2O$) beruht. Einen sicheren Beweis für die Analogie des Thalliums und des Aluminiums brachte die Isolierung eines beide Elemente in isomorpher Mischung enthaltenden Alauns mit 24 aq.

Genova, Laboratorio chemico della Gabelle. H. Grossmann.

375. Tutton, A. E. H. — *„The Relation of Ammonium to the Alkali Metals. A Study of Ammonium Magnesium and Ammonium Zinc Sulphates and Selenates."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1123—1183, 1905.

In a previous communication (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1049, 1903) results were given of a study of the crystallised normal sulphate of ammonium, together with a discussion of their bearing, when considered alongside those previously published, for the corresponding sulphates of potassium, rubidium and caesium, (Trans. Chem. Soc., 65, p. 628, 1894) on the relationship of the ammonium complex, NH_4, to the three strictly comparable alkali metals.

The results of an investigation of the four ammonium double sulphates and selenates of the series

$$R_2M\left(\begin{matrix}S\\Se\end{matrix}O_4\right)_2, 6H_2O$$

containing magnesium and zinc are now presented, and compared with those previously given for the similar salts containing the three alkali metals (cf. Trans. Chem. Soc., 63, p. 337, 1893; 69, p. 344, 1896; Proc. Roy. Soc., 66, p. 248, 1900; 67, p. 58, 1900; Phil. Trans., A. 197, p. 255, 1901).

The main results of the investigation for the details of which reference must be made to the original paper, are similar to those derived from the study of ammonium sulphate (loc. cit., p. 1073), and the alkali

sulphates, the differences being chiefly due to difference of crystalline symmetry.

The replacement of potassium by the ammonium group is accompanied by alterations in the interfacial angles in the same direction as when potassium is replaced by rubidium or caesium, and both the average amount and the maximum amount of the change are approximately the same as when caesium replaces potassium. The fundamental axial angle β follows the same rule. The average and maximum alterations of the intefacial angles, when potassium is replaced by rubidium or caesium, are, approximately, directly proportional to the change in atomic weight.

The morphological axial ratios of the ammonium salt of each group are very similar to those of the potassium, rubidium and caesium salts of the group, and generally lie within the limits of the latter.

The densities follow the order of the molecular weights of the salts; the molecular volume of the ammonium salt of each group is almost identical with that of the rabidium salt of the same group.

The topic axes indicate that the extension of the structural unit

$$\left\{R_2M\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{Se}O_4\right)_2, 6H_2O\right\}$$

along each of the three crystallographic axes when potassium is replaced by ammonium, is nearly identical with that which accompanies the replacement of potassium by rubidium.

The cleavage is identical for all the salts studied, namely parallel to the orthodome r′{201}.

The optical scheme is identical for all the salts, the plane of the optic axes being the symmetry plane.

The monoclinic double salt series differs from the rhombic simple salt series in that the optical ellipsoid undergoes rotation about the single symmetry axis. The rotation, in the case of replacing potassium by ammonium, is such as to leave the four positions of the ellipsoid, for the four salts of any group, in the order of their molecular weights, the ammonium salt being at one end of the swing and the caesium salt at the other.

The refractive indices of the ammonium salt of any group lie between those of the rubidium and caesium salts. The mean refractive index shows the same relationship.

The axial ratios of the optical ellipsoid of any ammonium salt are intermediate between those of the analogous rubidium and caesium salts.

The specific refractions and dispersions follow the order of molecular weights.

The molecular refraction of each ammonium salt is just slightly on the caesium side of the value for the analogous rubidium salt.

With respect, therefore, to the three properties which refer to the structural unit — molecular volume, topic axes, molecular refraction —, the ammonium salt of any group of the series yet studied behaves almost exactly like the rubidium salt.

The properties of the crystals themselves are found to be of two kinds. Those of the one kind — including densities, rotation of optical ellipsoid, specific refraction and dispersion —, follow the order of molecular weights, in which case ammonium stands first in the series. In properties of the other kind — interfacial angles, monoclinic axial angle,

refractive indices, mean refractive index, double refraction, and axial ratios of the optical ellipsoid — the ammonium salt occupies positions which vary, for the different properties, from a position quite close to the rubidium salt to one closely approximating to that of the caesium salt.

E. W. Lewis.

376. Tutton, A. E. H. — „*Topic Axes, and the Topic Parameters of the Alkali Sulphates and Selenates.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 1183 to 1189, 1905.

New values are given for densities and molecular volumes of potassium, rubidium, ammonium and caesium sulphates, and of potassium, rubidium and caesium selenates, and the topic axes („the relative distances apart of the centres of contiguous structural units, or groups of units, along the directions of the three morphological axes." cf. Trans. Chem. Soc., 65, p. 628, 1894; also Muthmann, ZS. f. Krist. u. Min., 22, p. 497, 1894) have been calculated and tabulated on the assumption of a pseudo-hexagonal space lattice, as opposed to the rectangular rhombic space-lattice assumed in former communications. The conclusions drawn on the latter assumption are found to be still valid on the former, and are summarised as follows:

1. An increase in the atomic weight of the alkali metal is accompanied by an extension of all the topic parameters (topic axes).
2. The increase augments as the atomic weight rises, so that the intermediate values for the rubidium salt are somewhat nearer to those for the potassium salt than to those for the caesium salt.
3. A similar extension of the topic parameters accompanies the replacement of sulphur by selenium.
4. The topic parameters of ammonium sulphate are very close to those of rubidium sulphate, and, on the average, ammonium sulphate occupies a position, as regards its dimensions in space, just beyond that of rubidium sulphate on the caesium sulphate side.

E. W. Lewis.

377. Bellucci, J. und **Parravano,** N. — „*Sulla costituzione di alcuni piombati.*" (Über die Konstitution einiger Plumbate.) Gazz. chim. ital., XXXV, II, p. 500—509, 1905.

Vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. II, No. 1068, 1905.

H. Grossmann.

378. Bellucci, J. und **Parravano,** N. — „*Sopra una nuova di sali isomorfi.*" (Über eine neue Reihe isomorpher Salze.) Gazz. chim. ital., XXXV, II, p. 509—518, 1905.

Vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. II, No. 1071, 1905.

H. Grossmann.

379. Taylor, W. W. — „*A New Method of Preparing Esters.*" Proc. Roy. Soc. Edin. 25, p. 831—834, 1905.

The essential idea of the process is to remove the water produced in the reaction between the alcohol and the acid, by the addition of benzen, and distillation of the ternary mixture of benzen, alcohol, and water. The addition of a small quantity of hydrochloric acid, as catalyser, is desirable.

The advantages of the process are, — the time required is very short, pure diethyl tartrate can easily be prepared in less than 5 hours from the commencement; at no time is continuous attention necessary; the yields are very good.

Sixteen test preparations were made of diethyl tartrate, diethyl oxalate, diethyl succinate, and diethyl benzoate, the yields in being each from 80—90 per cent. of the theoretical, with the exception of the benzoate in which the yield was 60—66 per cent.

The most convenient way of applying the method was as follows; — the acid is boiled with an excess of alcohol and 1 cc. of alcoholic hydrochloric acid for 20—30 minutes; one-fourth of the benzen required to remove all the water is added, and the ternary mixture distilled through an efficient fractionating column: the process is repeated three times, finally the excess of alcohol is distilled off, and the residue purified by fractionation in the usual way.

The ternary mixture boils at 64,85 ° C., and contains 18,5 per cent. alcohol, 7,4 per cent. water, and 74,1 per cent. benzen (Young, Chem. Soc. Journ. 81, p. 707, 1902). The benzen is easily recovered by addition of water to the ternary mixture, and separation from the aqueous alcohol layer; the benzen is well washed with water, dried and distilled.

University of Edinburgh. Author.

380. Rothmund, V. — *„Über die Einwirkung des Azetons auf Alkalisulfite.“* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIb. Sitzung vom 12. Oktober 1905.

Der Verf. konnte auf chemischem, kryoskopischem und elektrischem Wege nachweisen, dass die Verbindung von Azeton und Natriumsulfit nicht nur im festen Zustande existiert, sondern auch in Lösung.

Die Bildung dieser Verbindung ist nicht eine momentane, sondern lässt sich zeitlich verfolgen.

Die entstehende azetonschweflige Säure ist erheblich stärker als die schweflige Säure selbst; da sie aber einbasischer ist, so kann sie trotzdem eine neutrale Alkalisulfitlösung alkalisch machen.

Für die Konstante des Vorganges stellte der Verf. die allgemeine Gleichung auf. Es konnte theoretisch gezeigt werden, dass das Additionsprodukt als Ion beständiger ist als die nicht dissoziierte Säure.

R. Kremann.

381. Piñerúa Alvarez, Eugenio. — *„Sopra un nuovo composto iodurato di osmio, atto a ricercare ed a valutare quantità minima di osmio.“* (Über ein neues Jodid des Osmiums, welches in der qualitativen und quantitativen Analyse Anwendung finden kann.) Gazz. chim., XXXV, II, p. 421—427, 1905.

Vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. II, No. 858, 1905.

H. Grossmann.

382. Piñerúa Alvarez, Eugenio. — *„Sopra una reazione dei composti del rodio utilizzabili nell' analisi chimica.“* (Über eine Reaktion der Rhodiumverbindungen, welche für die Analyse brauchbar ist.) Gazz. chim., XXXV, II, p. 431—432, 1905.

Vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. II, No. 784, 1905.

H. Grossmann.

383. Piñerúa Alvarez, E. — *„Su un nuovo reattivo del potassio.“* (Über ein neues Reagens auf Kalium.) Gazz. chim. ital., XXXV, II, p. 463 bis 465, 1905.

Vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. I, No. 646, 1904.

H. Grossmann.

384. **Cohn**, R. — *„Über die Hydrolyse des palmitinsauren Natriums."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 3781—3784, 1905.

Palmitinsaures Natrium ist nach Verf. ebensoweit hydrolysiert wie Natriumkarbonat und lässt sich, wie dieses unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit Chlorwasserstoffsäure scharf titrieren.

R. Kremann.

Varia.

385. **Wegscheider**, Rud. — *„Zur Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr."* Chemiker-Zeitung (Cöthen), 29, p. 1224—1225, 1905.

Es werden die Ursachen erörtert, welche bewirken, dass bei der üblichen Methode der Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr kein „scharfer" Schmelzpunkt gefunden wird. Aus dieser Erörterung wird der Schluss gezogen, dass immer das tatsächlich beobachtete Schmelzintervall anzugeben ist und nicht, wie manche Vorschriften angeben, nur die Thermometerablesung bei Beginn oder bei Vollendung des Schmelzens. Die Kapillarröhren sind mit fester (nicht vorher geschmolzener) Substanz zu füllen. Bei Substanzen, die sich unterhalb des Schmelzpunktes zu zersetzen beginnen, ist die Art des Erhitzens anzugeben und zu prüfen, ob die so bestimmten Schmelzpunkte gut reproduzierbar sind.

Autoreferat.

386. **Giltay**, J. W. — *„Vielfach-Telephonie mittelst des Telegraphons."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 572—575, 1905.

Im Prinzip beruht das von Poulsen konstruierte Telegraphon auf der Einwirkung eines Elektromagneten auf ein unter seinen Polflächen vorbeigezogenes Stahlband. Die Mittelpunkte der Polflächen liegen in einer Linie, die senkrecht steht zur Bewegungsrichtung. Wird durch den Elektromagneten ein Telephonstrom geschickt, so wird das Stahlband magnetisiert, und die Stärke der an seinen einzelnen Stellen auftretenden Magnetisierung hängt ab von der Intensität des sie erzeugenden Telephonstroms. Führt man nachher das Stahlband in der nämlichen Richtung unter dem Elektromagnet vorbei, so entstehen in dessen Windungen Induktionsströme, die im Telephon als eine Wiedergabe des früheren Gesprächs abgehört werden können. Durch geeignete Wahl der Zahl und Anordnung der Elektromagnetpole gelingt auch die Fixierung von 2 oder mehreren gleichzeitigen Gesprächen und deren Wiedergabe mit demselben Apparat. Man hat daraus den Schluss gezogen, dass es auch möglich sei, den Apparat zur Vielfachtelephonie zu verwenden. Demgegenüber stellt der Verf. fest, dass es nicht gelinge in reiner Form eine Kopie der magnetischen Eindrücke auf dem Stahlband über eine Telegraphenlinie zu senden. A. Becker.

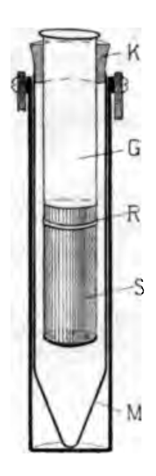
387. **Rohland**, P. — *„Die Ursachen der Plastizität der Tone."* Sprechsaal, 1905, Bd. 38, p. 640—644, 679—684, 717—719, 757—758.

Die entstehungsgeschichtlichen Ursachen der plastischen Eigenschaften bilden folgende Faktoren: Die infolge des Sedimentationsprozesses und der dabei stattfindenden Feinung erlangte geringe Grösse und abgerundete Form, leichte Spaltbarkeit, geringe Härte, Eigengewicht der Tonteilchen; die Zersetzung der Feldspate durch die Hydrolyse und kaolinisierende Reagentien wie Fluor, Borsäure usw., die Bindung des Hydratwassers durch Tonerde und Kieselsäure. Die materiellen Ursachen sind die folgenden: Die Eigenschaft der Plastizität ist nicht an eine bestimmte, chemische Verbindung geknüpft. Reiner Kaolin ist unplastisch, ihre Grundlage bilden die durch Hydrolyse entstandenen kolloidalen anorganischen

Stoffe, daneben organische, schleimige Bestandteile. Tonmassen und Kolloide weisen einen weitgehenden Parallelismus auf (cfr. P. Rohland, über das Faulen der Tone. ZS. f. anorg. Chem., 41, 325, 1904). Das Verhalten beider Stoffarten in bezug auf Trocken- und Feuerschwindung, die Schwindungsgesetze, Wassersteife, Kontraktionsphänomene bestätigen ihn. Gemäss der Regel von Maupertius findet eine Plastizitätszunahme durch Lagern im kühlen Kellerräumen einerseits statt, andererseits durch Zusatz von Kolloidstoffen. Autoreferat.

388. **Beckmann**, E. — *„Vorlesungsversuch zur Demonstration fester Lösungen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. LIII, p. 151—152, 1905.

Im Anschluss an frühere Versuche über feste Lösungen (ZS. f. physik. Chem., Bd. 17, p. 107, 1895) wird die nachstehend abgebildete Vorrichtung zum Gefrieren und Zentrifugieren beschrieben. Der Boden des 28 mm weiten, 160 mm langen Glasgefässes G hat fünf Öffnungen von 1—2 mm



Weite. S ist eine um das Gefäss gelegte und unten eingefaltete Stanniolhülse, die von dem Gummiring R gehalten wird. Das Gefäss G ist mittelst des Korkes K in das starkwandige Glasrohr M eingesetzt, das seinerseits in die Metallhülse einer Zentrifuge eingelassen wird. Beim Zentrifugieren teilweise gefrorener Lösungen wird die Mutterlauge aus dem Gefäss G durch die Falten der Stanniolhülse hindurch in das Glasrohr M geschleudert, und in G bleiben fast reine Kristalle zurück. Es lässt sich mit dieser Vorrichtung vor einem grösseren Auditorium z. B. das verschiedene Verhalten von Jod in reinem Paraxylol (Fp. 15°) und in Benzol (Fp. 6°) leicht demonstrieren. Aus der Paraxylollösung erhält man beim Zentrifugieren nahezu reinweisse Xylolkristalle, während Benzol mit Jod eine stark rotgefärbte feste Lösung bildet. Autoreferat.

389. **Abegg**, R. — *„Apparat zur Messung und Demonstration von Ionenbeweglichkeiten.“* Verh. d. D. Physik. Ges., Bd. 7, p. 25—27, 1905.

Kurzer Auszug einer ausführlichen Beschreibung in der ZS. f. Elektrochem., Bd. 7, p. 1011, 1901. W. Kösters.

390. **Diesselhorst**, H. — *„Photographische Registriermethode für den zeitlichen Verlauf von Galvanometerausschlägen.“* Verh. d. D. Physik. Ges., Bd. 7, p. 32—33, 1905.

Das durch den Hohlspiegel des Galvanometers entworfene Bild eines mit Überspannung brennenden Glühfadens wird photographiert. Der Stromschluss geschieht durch kurzen Pendelkontakt. W. Kösters.

391. Tammann, G. — *„Über das Haften von heissem Holzkohlepulver an kalten Körpern.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 18, p. 856—859, 1905.

Taucht man einen kalten Körper in erhitztes Holzkohlenpulver und zieht ihn heraus, so bleibt Pulver an dem Körper haften, dessen Menge mit der Temperaturdifferenz zunimmt. Die Erscheinung hängt sehr wahrscheinlich mit der Gasabsorption des Kohlenpulvers zusammen; eine genaue Aufklärung gibt der Verf. jedoch nicht. W. Kösters.

392. Walter, B. — *„Über einen neuen Kitt für physikalische Apparate.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 18, p. 860—862, 1905.

Verf. beschreibt den bekannten, von der New York-Hamburger Gummikompagnie hergestellten Gummikitt, dessen zäh-plastische Eigenschaften ihn besonders für Zwecke der Gasdichtung sehr geignet machen.

W. Kösters.

Bücherbesprechungen.

393. Henri, Victor. — *„Cours de Chimie physique suivi d'applications à la Chimie et à la Biologie. Premier fascicule.“* 1 Vol. de 336 pages. Paris, A. Hermann, Éditeur, 1906.

Dans ce premier fascicule on trouvera en particulier la théorie des solutions (conditions d'équilibre — conductibilité — théorie des ions et applications — pression osmotique — diffusion — tonométrie, cryoscopie, propriété optiques) et le commencement de l'étude des phénomènes électriques dans les solutions.

Rédigé d'une manière très claire, suivant toujours l'expérience de près et délimitant nettement la part des hypothèses, ce cours de chimie physique rendra particulièrement des services à tous ceux que préoccupent à l'heure actuelle l'application des lois de la physico-chimie aux phénomènes physiologiques. Nous reviendrons d'ailleurs sur cet ouvrage quand paraîtra le second fascicule. C. Marie.

394. Morgan, J. Livingston R., Prof. of Physical Chemistry, Columbia University. — *„The Elements of Physical Chemistry.“* 12 mo, XII + 510 S., III. Edition. New York, John Wiley & Sons, 1905. $ 3.00.

Auch die erste und zweite Auflage dieses Buches hat der Ref. seiner Zeit besprochen, und zwar in den Beiblättern zu den Annalen der Physik. Die vorliegende dritte Auflage zeigt ein erfreuliches Wachstum, von 362 Seiten (der II. Auflage) ist es jetzt auf 522 angewachsen. Die Einteilung ist im grossen ganzen die frühere geblieben. Wie der Verf. besonders betont, ist er bei dieser Ausgabe durchweg bemüht gewesen, Hypothesen und Tatsachen scharf auseinander zu halten und erstere soweit möglich zu vermeiden. Weiter hat er darauf Wert gelegt, den Resultaten in mathematischer Formulierung exakten Ausdruck zu geben und die Anwendung der Resultate auf andere Zweige sowie die Methoden der Anwendung besonders hervortreten zu lassen.

Wie er ferner im Vorwort mitteilt, hat er der Bearbeitung dieser Auflage vornehmlich ein von Ostwalds Hand mit Vorschlägen und kritischen Bemerkungen versehenes Exemplar der zweiten Auflage zugrunde gelegt.

Das beste Zeichen der allgemeinen Wertschätzung, der sich das Buch aber auch bisher schon zu erfreueu hatte, liegt ohne Zweifel darin, dass diese dritte Auflage der zweiten so bald folgen musste. Rudolphi.

395. Colardeau, E. — *„Approximations dans les mesures physiques et dans les calculs numériques qui s'y rattachent."* 1 vol. de 380 pages et 103 fig., Paris, Vuibert et Nony, Éditeurs.

S'il est un point sur lequel il est nécessaire l'attirer l'attention de tous ceux qui effectuent des mesures, c'est sur l'exactitude réelle que l'on peut attendre aussi ne bien des méthodes que des appareils employés.

Souvent par crainte d'inexactitude dans le résultat final on traîne dans les opérations une quantité de chiffres qui ne représentent rien en réalité et dont le nombre même ne fait qu'augmenter inutilement le temps passé en même temps que les chances d'erreur de calcul.

Dans l'ouvrage de M. E. Colardeau on trouvera toutes les indications nécessaires pour éviter de tomber dans un semblable travers; ainsi qu'on pourra la voir par la liste des chapîtres que nous donnons plus loin, aussi bien pour les considérations générales que pour les mesures particulières et les méthodes de calcul ce livre sera d'un présieuse concours pour le physico-chimiste.

Liste des chapîtres.

Généralités sur la mesure des grandeurs.
Calcul numérique des inconnues en fonction des données.
Opérations arithmétiques abrégées.
Emploi de la règle à calcul.
Des erreurs.
Lois physiques.
Méthodes graphiques.
Conditions auxquelles doivent satisfaire les mesure expérimentales.
Sensibilité des appareils de mesure.
Élimination des erreurs systématiques des appareils de mesure.
Réglage de ces appareils.
Questions relatives à la mesure des longueurs.
Questions relatives à la mesure des masses.
Questions relatives au pendule et à la mesure du temps.
Questions relatives à la mesure des angles.
Questions relatives à la mesure des températures.
Questions relatives aux densités.
Questions relatives à la mesure des pressions.
Questions relatives aux dilatations.
Questions relatives à la calorimétrie.
Questions relatives à la mesure des indices de réfraction.
Questions relatives aux systèmes optiques. C. Marie.

396. *„Annuaire pour l'an 1906, publié par le bureau des longitudes. 1 vol. de près de 900 pages avec des notices scientifiques."* Paris, Gauthier-Villars, Éditeur. Prix 1.50 fr.

Le volume paru cette année contient un grand nombre de données physiques et physico-chimiques (Densités, solubilités, pouvoirs rotatoires, etc. etc.); on y trouvera en outre une importante notice de M. G. Bigourdan: Les eclipses de Soleil. Instructions sommaires sur les observations que l'on peut faire pendant ces éclipses. C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 1. April 1906. No. 7.

Physik.

397. Makower, W. — „*On the Method of Transmission of the Excited Activity of Radium to the Cathode.*" Phil. Mag. (6). 10. p. 526 to 532. 1905.

The variation with pressure of the amount of excited activity deposited in a given time on a negatively charged rod when exposed to a constant quantity of radium emanation has been investigated.

Preliminary experiments showed that the activity acquired by the rod is independent of the difference of potential between the electrodes over a considerable range.

At low pressures, the excited activity produced from radium emanation contained in a closed vessel is not confined to the cathode, as is the case at high pressures, but is distributed over the walls of the containing vessels, and appears on both the anode and the cathode, even in a strong electric field.

At low pressures the excited activity deposited on the rod diminishes as the pressure is diminished, and also depends upon the distance between the electrodes. In a large vessel (distance between the electrodes greater), the influence of the pressure on the concentration of the activity on the cathode is appreciable only at much lower pressures than in small vessels.

It is assumed that, at the moment of its production, the excited activity is uncharged, but in virtue of their considerable velocity, its particles collide with the molecules of the gas in which they are produced, and in a certain proportion of these collisions a negative particle is expelled, leaving the excited activity positively charged.

This hypothesis is supported by experimental results which, for low pressures, confirm Rutherford's observations that the amount of activity deposited in a given time was not increased when the number of ions in the vessel containing the emanation was increased by external means.

W. W. Taylor.

398. Jackson, W. H. — „*Note on the Method of Transmission of the Excited Activity of Radium to the Cathode.*" Phil. Mag. (6), 10, p. 532—537, 1905.

In a note on the hypothesis put forward by Makower (abstract No. 397) that the molecules of excited activity, initially uncharged, are projected from radium emanation with velocities large compared with those of gas molecules, and at a certain percentage of encounters with the gas molecules a negative electron is shot off, leaving the activity positively charged, the author shows that the deviation of the experimental results from those required by the above theory are actually less than the errors of observation. W. W. Taylor.

399. Hawson, D. and Laby, T. H. — „*Preliminary observations on Radioactivity and the occurrence of Radium in Australian minerals.*" Journ. and Proc. of the Royal Soc. of New South Wales. 38. p. 382. 1905.

Bei der Untersuchung australischer Mineralien auf Radioaktivität nach der von Wilson (Proc. Cambr. Phil. Soc., 1903, 12) modifizierten elektroskopischen Methode wurde der Grad der Radioaktivität durch Vergleich mit einem Uranoxydoxydul festgestellt. Die Mineralien enthielten entweder Uran oder Thorium in nachweisbaren Mengen. Aus vier Mineralien wurde durch Erhitzen im Vakuum die Radiumemanation erhalten, deren Abklingen bestimmt wurde. Ein australischer Gadolinit, welcher radioaktiv war, enthielt Helium, lieferte aber keine Emanation. Von den untersuchten Monaziten gab nur der aus Pilbarra (Westaustralien) die Radiumemanation ab.

H. Grossmann.

400. Feliciani, C. — *„Radioattività dei fanghi di diversi sorgenti minerali del Lazio."* (Radioaktivität des Schlammes verschiedener latinischer Mineralquellen.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XIV, II, p. 674—678. 1905.

Die Radioaktivität des Schlammes verschiedener Quellen aus Latium von Civitavecchia, Tolfa, Canino, Rom wurde nach der elektroskopischen Methode bestimmt. Im Vergleich zum Uranylnitrat ist dieselbe gering, sie schwankt bei den einzelnen Quellen zwischen 5 und 30 im Vergleich zu 10000 für das Uransalz. Aus Versuchen über induzierte Radioaktivität und Abklingen derselben an einigen stärker aktiven Schlammen folgert Verf. die Anwesenheit von Thorium und auch von Radium, welche die Radioaktivität verursachen.

H. Grossmann.

401. Magri, G. — *„Sulla radioattività dei fanghi thermali depositati dell' acque degli Stabilimenti dei Bagni di Lucca (Toscana)."* (Über die Radioaktivität des Schlammes, welcher sich in den Bädern von Lucca absetzt.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, p. 111—118, 1906.

Die elektroskopische Untersuchung des Schlammes verschiedener Thermalquellen von Lucca ergab eine ausserordentlich starke Aktivität; ein Absatz aus der Quelle della Villa war fast so stark aktiv wie Pechblende. Auch eine Einwirkung auf die photographische Platte wurde konstatiert. Der Verf. ist zusammen mit Antony damit beschäftigt, die Quelle dieser starken Aktivität nachzuweisen und eventuell eine stärkere Konzentration derselben auszuführen.

H. Grossmann.

402. Curie, Mme. — *„Sur la diminution de la radioactivité du polonium avec le temps."* C. R., t. 142, p. 273—276, 1906.

L'intensité du rayonnement diminue en fonction du temps suivant la loi

$$I = I_0 e^{-at}$$

Si t est exprimé en jours on a $a = 0{,}00495$ et cette constante est caractéristique du Polonium. Le Radiotellure de Marckwald ayant la même constante l'identité des deux corps, est donc démontrée. Au point de vue chimique on ne peut encore prétendre que le polonium ait les réactions du tellure plutôt que celles du bismuth car jusqu'à présent on ne connait ses réactions qu'en présence des matières qui l'accompagnent d'ordinaire, et celles-ci paraissent modifier les réactions du polonium sans doute par suite de phénomènes d'entrainement.

C. Marie.

403. Godlewski, T. — *„Some Radioaktive Properties of Uranium."* Bull. Intern. de l'Acad. de Cracovie, 1905, p. 289—304.

Siehe Bd. II, Ref. No. 1584, 1905. H. Grossmann.

404. Precht, J. — *„Versuche mit Radium.“* Verh. d. D. Physik. Ges., Bd. 7, p. 22—24, 1905.

Verf. beschreibt zwei kleine Versuche, wodurch gezeigt wird, dass Radiumstrahlung einerseits die Entladespannung des Induktoriums verringert, zweitens Funkenentladung unter Erhöhung der Spannung in Glimmentladung überführt. Es wird gezeigt, dass die letztere Wirkung allein den β-Strahlen zuzuschreiben ist. W. Kösters.

405. Thomson, J. J. — *„On the Emission of Negative Corpuscles by the Alkali Metals.“* Phil. Mag. (6), 10, p. 584—590, 1905.

The alkali metals are known to give out negative corpuscles under the influence of light, even of very feeble intensity. It is now found that there is a small emission of corpuscles from rubidium and the liquid alloy of sodium and potassium when all light is excluded. A gold leaf electroscope and the alkali metal under investigation were placed in a glass vessel which was exhausted to a very low pressure, and the vessel was placed in a light-tight box. The divergence of the leaves of the electroscope was measured by means of a reading microscope, which was mounted in one of the sides of the box, the leaves being illuminated at the moment of reading by a faint red light. Even this amount of light produced an appreciable increase in the leak of the electroscope; this can easily be separated from the leak occuring in the dark as the latter is proportional to the interval between two readings, while the former is independent of this interval.

When the leaves of the electroscope were negatively charged there was no perceptible charge, but when they were positively charged there was always a small leak, which was entirely stopped by a transverse magnetic field; this proves it to be due to negative corpuscles emitted by the alkali metal.

It was noticed that the presence of minute traces of hydrogen gas had an extraordinary influence on the emission of corpuscles, and caused temporarily a very large increase in the leak. Air or carbonic anhydride had no appreciable effect on the rate of leak.

The rate of emission of negatively electrified particles from the alkali metals is greatly increased during the absorption of hydrogen.

No indication was obtained of the emission of corpuscles by the metals lead, silver, and mercury.

The alkali metals give out corpuscles in the gaseous state also. Sodium was, heated in a highly exhausted flask, in the cooler part of which were two glass tubes down which ran wires at a potential difference of 600 volts; the sodium was deposited almost entirely on the tube surrounding the negative wire, but if the wires were disconnected from the battery, the distribution of the sodium was approximately equal. Thus the sodium atoms were positively electrified.

Most substances may be supposed to emit corpuscles, the energy being derived probably from some diminution in the internal energy of the atoms of the substance. Since the emission goes on to some extent at all temperatures, and in the interior the energy of these corpuscles would ultimately be transformed into heat energy, there is probably a continual transformation of internal atomic energy into heat, and this would cause the interior to be hotter than the surface, the difference of temperature

depending on the size of the body, on its thermal conductivity, and on the amount of energy transformed.

Thus if the earth have a conductivity 0,01, and the atomic energy transformed into heat per c. c. in 100 million years were approximately equal to the heat required to raise the temperature of 1,5 gm of water 1^0 C., the difference between the temperature of the centre and of the surface would be 3000^0 C.

If there is continual transformation of the internal energy of the atoms into other forms of energy when the atom emits corpuscles, the internal energy should vary with the treatment it had received; if this is so, it is without effect on some properties of the atom e. g. spectrum analysis shows that the periods of vibration of an atom in the sun do not differ appreciably from those of the same element on the earth. It is possible that before the internal energy has diminished sufficiently to alter the properties of the atom to an appreciable extent, the atom becomes unstable and breaks up into atoms of a different element.

W. W. Taylor.

406. Retschinsky, A. — „*Die Charakteristik der unselbständigen Strömung in Luft nach der Beobachtung und nach der Rieckeschen Theorie.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 472—473, 1905.

Der Verf. hat in seiner Göttinger Dissertation unter anderem die in künstlich leitend gemachter Luft zwischen zwei Elektroden auftretende Strömung in ihrer Abhängigkeit von der Grösse der Elektrodenspannung beobachtet. Er vergleicht den erhaltenen Verlauf mit den Resultaten der von Riecke für diesen Fall theoretisch abgeleiteten Formel und findet, dass die letztere für die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung im Bereiche zwischen $c = C$ und $c = {}^1/_5$ C, wenn c die beobachtete und C die Sättigungsstromstärke bedeuten, mit grosser Genauigkeit die tatsächlichen Verhältnisse darstellt. Die Charakteristik unterhalb $c = {}^1/_5$ C hat die Form einer Geraden; kleine Ströme gehorchen also dem Ohmschen Gesetz.

A. Becker.

407. Wehnelt, A. — „*Demonstration der parabolischen Bahn von Kathodenstrahlen im elektrostatischen Felde.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 609 bis 610, 1905.

Wenn ein Kathodenstrahl durch ein homogenes elektrostatisches Feld senkrecht zu den Kraftlinien läuft, so krümmt sich seine Bahn bekanntlich zur Parabel. Dieselbe ist bei den in Entladungsröhren erzeugten schnellen Strahlen meist sehr flach und auch nur äusserst schwach im leuchtenden Gasrest sichtbar. Um die Kurve in ihrem ganzen Verlauf deutlich demonstrieren zu können, macht der Verf. Gebrauch von der Tatsache, dass glühende Metalloxyde als Kathoden relativ langsame Kathodenstrahlen emittieren, die direkt sichtbar sind. Er benutzt ein galvanisch heizbares Platinblech als Kathode einer kugeligen Entladungsröhre, auf das eine Spur eines Metalloxyds punktförmig aufgetragen ist. In der Nähe der Kathode findet sich, gegen sie geneigt, ein Aluminiumblech, auf welches ein sichtbarer geradliniger Kathodenstrahl auffällt, wenn dasselbe geerdet und das rotglühende Oxyd mit dem negativen Pol einer Stromquelle von etwa 110 oder 220 Volt verbunden ist. Wird dagegen jenes Blech ebenfalls auf negative Spannung geladen, so durchlaufen die Strahlen das jetzt zwischen ihm und der Kathode bestehende elektrostatische Feld, das die Bewegung

derselben zu hindern sucht. Dieselben erreichen daher nicht mehr die Platte, sondern werden kurz vor dieser in Form einer Parabel abgelenkt.

A. Becker.

408. Reiger, R. — *„Lichtelektrische Zerstreuung an Isolatoren bei Atmosphärendruck.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 935—946, 1905.

Die von Hallwachs gemachte Beobachtung, dass negativ geladene Metalle in der Luft ihre Ladung verlieren, wenn sie von ultraviolettem Licht bestrahlt werden, erklärt sich nach den Untersuchungen Lenards durch die Tatsache, dass von diesen Metallen infolge der Bestrahlung langsame Kathodenstrahlen emittiert werden, die beim Eintreten in Luft diese leitend machen. Der Verf. zeigt, dass auch negativ geladene Isolatoren lichtelektrisch empfindlich sind und dass die Ursache auch hier in der Emission negativer Quanten zu suchen ist. Die Erscheinung wird quantitativ untersucht durch Messung der negativen Elektrizitätsmenge, welche eine in Luft isoliert aufgestellte Metallplatte aufnimmt, wenn eine in kleinem Abstand ihr gegenüberstehende negativ elektrisierte Platte eines Isolators durch das Licht einer Bogenlampe bestrahlt wird. Es zeigt sich, dass als besonders wirksam die ultravioletten Strahlen der Lichtquelle anzusehen sind. Die lichtelektrische Zerstreuung lässt sich dabei an vielen Isolatoren wie Glas, Ebonit, Glimmer, Siegellack, Wachs und Kolophonium nachweisen; sie ist hier bedeutend geringer als bei Metallen, indem die auftretenden Leitungsströme im Gas nur etwa 10^{-12} bis 10^{-13} Amp. betragen. Der Widerstand der Isolatorplatten selbst spielt dabei keine wesentliche Rolle, da der Spannungsabfall längs der Isolatordicke, wenn letztere klein ist, vernachlässigt werden kann. Die Intensität der lichtelektrischen Ströme hängt mit der Höhe der negativen Spannung ganz ebenso zusammen wie bei Metallen. Für kleine Spannungen steigt die Intensität mit diesen linear an, für die mittleren Spannungen tritt die charakteristische Kurve des Sättigungsstroms hervor, und bei den höchsten elektromotorischen Kräften findet weiteres langsames Steigen der Intensität statt.

A. Becker.

409. Guggenheimer, S. — *„Über den Dissoziationszustand der von Metallen abgespaltenen Gase.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 579—581, 1905.

Winkelmann und Richardson haben gefunden, dass die Diffusion von Wasserstoff durch Platin nicht dem jeweiligen Wasserstoffdruck parallel geht und dass die Erscheinung sehr wahrscheinlich von einer Dissoziation der Wasserstoffmoleküle begleitet ist. Da die Metalle der Platingruppe, vor allem Platin und Palladium, und ebenso Natrium mit Wasserstoff Verbindungen eingehen, die von einem Teil der Chemiker und Physiker als chemische Verbindungen, von anderen als feste Lösungen im Sinne van't Hoffs betrachtet werden, so liegt es nahe anzunehmen, dass beim Durchgang von Wasserstoff durch ein glühendes Metall der Wasserstoff sich in demselben zunächst primär löse unter einer der Konzentration der Lösung entsprechenden Dissoziation, worauf dann sekundär das dissoziierte gelöste Gas von der Lösung wieder abgegeben werde. In diesem Falle wären auch Dissoziationserscheinungen zu erwarten, wenn der Vorgang getrennt in seinen zwei Phasen: Bildung der Verbindung oder Lösung und Abspaltung des aufgenommenen Gases untersucht wird.

Um das Verhalten hierbei zu prüfen, hat der Verf. Palladium elektrolytisch mit Wasserstoff beladen, dann in den unteren Teil einer Glasröhre gebracht, in der die Luft mittelst angesetzter Pumpe auf beliebigen Druck zu bringen war. Die Innenwandung der Röhre wurde mit einem geerdeten

Metallblech umkleidet, und ein in den Gasraum gehängter Zerstreuungskörper stand in Verbindung mit einem Elektrometer, um eine event. auftretende Leitfähigkeit der Luft, hervorgerufen durch abgegebenen, dissoziierten Wasserstoff, nachzuweisen. Wurde das Palladiumblech auf etwa 200 ° erhitzt, so erfolgte eine sehr merkliche Wasserstoffabgabe; eine Leitfähigkeit im Gase konnte aber niemals beobachtet werden. Zu demselben Resultat führte ein Versuch mit metallischem Natrium. Dies dürfte zu der Annahme berechtigen, dass bei der Lösung von Gasen in Metallen von einer Dissoziation im Sinne der Theorie der Lösungen nicht gesprochen werden kann. A. Becker.

410. Elster, J. und **Geitel**, H. — *„Versuche über die Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die allgemein auf der Erde verbreitete Becquerelstrahlung."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 733—737, 1905.

Durch die Versuche von McLennan, Ruthorford und Cooke ist bekannt, dass die in einem abgeschlossenen Luftquantum beobachtbare Leitfähigkeit auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen ist, einmal auf die Gegenwart von Emanation oder induzierter oder auch primärer Aktivität der Wände des einschliessenden Gefässes, und ausserdem auf die Wirkung von Strahlen mit grossem Durchdringungsvermögen, die von aussen her die Wände durchdringen. Die Beobachtung ergab nämlich, dass die Elektrizitätszerstreuung in solchen Räumen abnimmt, wenn man diese mit dicken, absorbierenden Hüllen umgibt.

Einen ganz ähnlichen Fall konnten die Verff. neuerdings direkt in der Natur beobachten. Sie fanden, dass die Zerstreuungswerte der Luft in den Salzbergwerken von Vienenburg am Harz und Hedwigsburg bei Wolfenbüttel nicht, wie nach den früheren Untersuchungen der Höhlenluft zu erwarten gewesen wäre, grösser sind als diejenigen der freien Atmosphäre am gleichen Ort, sondern wesentlich kleiner. Die Erscheinung hätte zunächst eine Folge eventuell verschiedener Beschaffenheit, z. B. einer Verunreinigung der Luft im Innern, sein können. Als die Verff. aber ein bestimmtes Luftquantum vollkommen dicht in einen neuen Zerstreuungsapparat mit Aluminiumwänden einschlossen und die Leitfähigkeit desselben ermittelten, während der Apparat einmal im Freien, einmal im Innern des Bergwerks stand, ergaben sich wieder die gleichen Resultate wie oben. Da diesmal die Luft selbst sich nicht verändert haben konnte und nur die Umgebung verändert wurde, war dieser ein Einfluss zuzuschreiben. Die einfachste Erklärung ist die, dass die Leitfähigkeit der Luft im Innern des Messapparates zum Teil herrührt von stark durchdringenden, allgemein auf der Erde verbreiteten Becquerelstrahlen und dass diese Strahlen vom Steinsalz abgeschirmt werden, so dass die im Bergwerk noch restierende Leitfähigkeit ausschliesslich auf den Emanationsgehalt der Luft, der auch hier noch einen merklichen Wert besitzt, zurückzuführen ist.

A. Becker.

411. Aschkinass, E. — *„Elektrische Leitungsfähigkeit und Reflexionsvermögen der Kohle."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 373—386, 1905.

Die aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgende Beziehung

$$100 - R = \frac{36{,}5\sqrt{w}}{\sqrt{\lambda}},$$

(R prozentisches Reflexionsvermögen, w spez. Widerstand), deren Gültigkeit für hinreichend grosse Wellenlängen von Hagen und Rubens an Metallen erprobt ist, verlangt für mässig gut leitende Kohle einen Reflexionswert

von nahezu 100. Die Messungen des Verfs. an polierter Gaskohle und Siemenskohle ergaben für Hertzsche Wellen von 90 mm Länge $R = 94$ resp. 98,3, sodass sich die im sichtbaren Spektralgebiet als typisch schwarz bekannte Kohle gegen Hertzsche Wellen wie ein blankes Metall verhält.

Die weiteren Messungen, die an Gaskohle von $\lambda = 0{,}585\ \mu$ an im ganzen roten und ultraroten Spektrum, an Siemenskohle und Anthrazit für $\lambda = 0{,}585\ \mu$, $8{,}9\ \mu$, $26\ \mu$ und $51{,}2\ \mu$ durchgeführt wurden, hatten das bemerkenswerte Ergebnis, dass die Reflexion der Gaskohle schon an der Grenze des sichtbaren Spektrums rapid ansteigt, um durch das ganze Ultrarot hindurch bis ins Gebiet de r Hertzschen Wellen stetig weiter zu wachsen. Während aber das Reflexionsvermögen dieser Kohle von $\lambda = 8{,}9\ \mu$ bis $\lambda = 51{,}2\ \mu$ eine relative Zunahme von 62 % erfährt, wächst dasjenige des Anthrazits nur um etwa 13 %. Es beträgt bei $\lambda = 51{,}2\ \mu$ ca. 14, gegenüber dem Wert 56,5 von Gaskohle. Dementsprechend wurde das spez. Leitvermögen des Anthrazits als sehr gering gefunden, und im Einklange hiermit lieferten Messungen für Hertzsche Wellen von 9 cm Länge den Reflexionswert 14, denselben, der bei $\lambda = 51{,}2\ \mu$ gewonnen war. Anthrazit verhält sich mithin diesen Wellen gegenüber wie ein Dielektrikum. Aus der Fresnelschen Formel

$$\frac{R}{100} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

ergibt sich dann der Brechungsexponent des Anthrazits $n = 2{,}2$ für $\lambda = 9$ cm. Der zum Vergleich aus der Dielektrizitätskonstanten 5,5 des Diamants berechnete Brechungsexponent ist $n_\infty = 2{,}3$.

Einige Folgerungen betreffs der Wärmeemission der Kohle gegenüber derjenigen der Metalle bilden den Schluss der Mitteilung.

Rudolf Schmidt.

412. v. Panayeff, J. — „*Über die Beziehung des Schmelzpunktes zur Wärmeausdehnung der Metalle.*“ Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 210—212, 1905.

Durch eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte mit den linearen thermischen Ausdehnungskoëffizienten der Metalle zeigt Verf., dass beide Grössen in enger Beziehung zu einander stehen, indem die bei höheren Temperaturen schmelzenden Metalle den kleinsten Wärmeausdehnungskoëffizienten haben. Wie durch eine Kurve veranschaulicht wird, sinkt letzterer mit ziemlich stetiger Regelmässigkeit mit dem Steigen der Schmelzpunkte; nur Zinn und Magnesium zeigen eine grössere Abweichung. Verf. glaubt daher, dass diese Beziehung als allgemeines Gesetz ausgesprochen werden kann.

Rudolf Schmidt.

413. Koch, John. — „*Bestimmung der Brechungsindizes des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultrarot.*“ Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 658—674, 1905.

Um der Drudeschen theoretischen Herleitung eines Wertes von $\frac{e}{m}$ aus rein optischen Eigenschaften der Körper experimentelles Material zuzuführen, hat der Verf. mit dem Jaminschen Interferenzapparat die Brechungsindizes von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure im Ultrarot bestimmt. Der aus der Beobachtung nach der Drudeschen Hypothese sich ergebende Wert für $\frac{e}{m}$ beträgt $1{,}49 \cdot 10^7$.

W. Kösters.

414. Biernacki, W. A. — *„Prostoj priëm demonstrirowanija wremennago dwojnogo prelomlenija židkostej.“* (Einfaches Verfahren zur Demonstration der temporären Doppelbrechung der Flüssigkeiten.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., 37 (2), p. 39—43, 1905.

Der Verf. zeigt, dass die durch ein Rohr strömende Flüssigkeit optisch sich ebenso verhält, wie die Flüssigkeit, die sich zwischen zwei Zylindern, von denen der eine rotiert, befindet. Lässt man unter Druck eine passende Flüssigkeit (z. B. Olivenöl) durch einen Kanal von rechteckigem Querschnitte durchströmen, so lässt sich leicht die Doppelbrechung dieser Flüssigkeit demonstrieren. Man bringt den Kanal zwischen zwei gekreuzte Nikols, deren Hauptschnitte parallel resp. senkrecht zu der Achse des Kanals sind, und projiziert das Bild des Kanals auf den Schirm. Während des Durchströmens der Flüssigkeit sieht man auf dem Schirme ein helles Bild des Kanals mit dunklem Streifen in der Mitte.

Autoreferat.

415. Lehmann, O. — *„Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Kristalle.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 18, p. 796 bis 807, 1905.

Zwischen eine planparallele Platte und eine plankonvexe Linse von bekanntem Krümmungsradius wird ein Tropfen der zu untersuchenden Substanz gebracht. Zwischen gekreuzten Nikols werden die Stellen gleicher optischer Weglänge beobachtet. Aus dem Radius des beobachteten dunklen Ringes und den Konstanten der Linse ist der grösste und kleinste Brechungsexponent zu bestimmen. Weisses Licht gibt wegen der leichten Unterscheidbarkeit der Ringe verschiedener Ordnung und der genaueren Einstellbarkeit auf das empfindliche Violett bessere Resultate als monochromatisches, woraus folgt, dass die Bestimmung der Dispersion der Doppelbrechung (wie auch Verf. angibt) nicht mit Sicherheit zu erzielen ist. Die Methode hat aber den Vorzug grosser Schnelligkeit und Bequemlichkeit.

W. Kösters.

Stöchiometrie.

416. Himstedt, F. und **Meyer**, G. — *„Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 1005—1008, 1905.

Die Verff. teilen hier im Anschluss an frühere Untersuchungen einige Beobachtungen mit, die geeignet sein dürften, die noch vorhandenen Zweifel an einer Möglichkeit der direkten Verwandlung von Radiumemanation in Helium zu zerstreuen. Der Nachweis von Helium in evakuierten Röhren, die ein Radiumpräparat oder Radiumemanation enthielten, war längst sichergestellt. Es handelte sich nur noch darum, einwandsfrei zu beweisen, dass hier nicht Helium vorliegen könne, das auf andere Weise als durch Umwandlung jener Emanation hineingekommen wäre. Insbesondere kam es darauf an, den Einwand zu beseitigen, das Helium könne verschlepptes Gas sein, herstammend aus den Mineralien, welche als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Radiums gedient haben, und von denen es bekannt ist, dass sie Helium abgeben können. Wenn es auch recht unwahrscheinlich ist, dass sich das Gas durch die vielen für die Darstellung des Radiums erforderlichen chemischen Prozesse hindurchgerettet haben sollte, so lässt sich andererseits als Stütze für eine solche Annahme die Hartnäckigkeit anführen, mit der z. B. Palladium den Wasserstoff festhält.

Die Verff. haben deshalb mehrere Parallelversuche angestellt, in denen sie neben dem Verhalten eines wiederholt im Vakuum geglühten, vorher mit Wasserstoff beladenen Palladiumblechs die Heliumabgabe ähnlich behandelten, pulverisierten Cleveits untersuchten. Während sich im ersten Fall auch nach öfterem Glühen noch Wasserstoff nachweisen liess, gelang der Heliumnachweis schon nach der zweiten Erhitzung des Cleveits kaum noch, und auch nach langem Stehen des Pulvers im evakuierten Rohr traten nie später bei der spektroskopischen Untersuchung Heliumlinien wieder auf.

In einem anderen Versuch wurden etwa 40 mg $RaBr_2$ in einem langen Quarzrohr im Vakuum so stark erhitzt, dass die Substanz an das andere gekühlte Ende des Rohrs hinüber sublimierte. Wurde das Rohr hierauf gründlich mit H_2 gespült, aufs äusserste evakuiert und später das Radium wieder zurücksublimiert, so trat keine Spur einer Heliumlinie auf. Aber nach 6 Wochen liess sich, ohne dass das Rohr wieder erwärmt worden war, Helium sehr deutlich nachweisen.

Da kein Vorgang bekannt ist, bei welchem eine Substanz, trotzdem sie durch Sublimation in den dampfförmigen Zustand übergeführt wird, ein fremdes Gas absolut festhält, um es nachher freiwillig langsam abzugeben, so scheint nach obigem der Einwand vom okkludierten Helium zurückgewiesen zu sein. Wollte man auch jetzt noch die Umwandlung der Emanation in Helium leugnen, so bliebe nur die eine, allerdings unwahrscheinliche Annahme, dass eine kleine Menge des im Ausgangsmaterial vorhandenen Heliums mit einem Teil des Radiums ein Helid gebildet hätte, das sich zwar unzersetzt sublimieren liesse, das aber unabhängig von der Temperatur einem langsamen Zerfall unterliegen würde.

A. Becker.

417. Lebeau, P. — *„Sur la volatilité et la dissociation des carbonates alcalins.“* Bull. Soc. Chim., t. 35, p. 5—8, 1906.

En opérant avec des précautions suffisantes on constate que les carbonates de lithium, de sodium, de potassium et de rubidium ne sont pas volatils dans les limites de température (1100—1200°) entre lesquelles l'auteur a étudié précédemment leurs dissociation (C. R., t. 136, p. 1256 et t. 137, p. 1255).

La volatilisation n'est un peu sensible (0,32 % en 4 heures à 1200°) que pour le carbonate de césium. C. Marie.

418. Beckmann, E. — *„Bestimmung von Molekulargewichten in siedender konzentrierter Schwefelsäure.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. LIII, p. 129 bis 136, 1905.

Um die Leistungsfähigkeit seines Apparates für direktes Sieden auch bei höheren Temperaturen zu erproben, hat Verf. unter anderem konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet. Der früher beschriebene Apparat (ZS. f. physik. Chem., Bd. 21, p. 246 und Bd. 40, p. 131) wurde mit der Abänderung benutzt, dass der Luftmantel mit Asbest oder Glaswolle ausgefüllt, oder wenigstens oben und unten mit Asbest gut abgedichtet wurde. Um die nicht zu vermeidenden, anfangs aufdestillierenden Wassertropfen nicht direkt in die siedende Lösung zurücklaufen zu lassen, ist am Anfang des Kühlrohres eine warzenförmige Ausbuchtung angebracht. Die Schwefelsäure wurde aus einer Glasretorte unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit fraktioniert destilliert; der mittlere bei 331,7° (unkorr.) übergehende Teil wurde zu den Bestimmungen benutzt.

Versuche mit Arsentrioxyd ($As_4O_6 = 396$) und Borsäureanhydrid ($B_4O_6 = 140$) führten zur Wahl der Konstanten 53,3. Arsentrioxyd liefert zwar nur annähernd richtige Werte, indem es von siedender Schwefelsäure allmählich oxydiert wird. Dafür ist aber bereits durch frühere Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol die Molekulargrösse entsprechend As_4O_6 ausser Zweifel gestellt. Dass die Bestimmung von Borsäureanhydrid unter Annahme von B_4O_6 hiermit in nahe Übereinstimmung gebracht werden konnte, ist gleichzeitig ein Beweis für die Molekulargrösse (140) des letzteren. Aus den weiteren angeführten Bestimmungen mag folgendes erwähnt werden: Arsensäureanhydrid lieferte keine brauchbaren Zahlen, die beobachtete starke Dampfentwickelung ist wohl auf die Bildung von Schwefelsäureanhydrid zurückzuführen. Für Molybdänsäureanhydrid wurden Zahlen gefunden, die nahe an $188 = Mo_2O_6$ herankommen. Natriumsulfat und Kaliumsulfat lieferten höhere Werte, als einer Annahme der Bildung von $NaHSO_4$ bezw. $KHSO_4$ entspricht. Dies wird auf die Bildung von Pyrosulfat zurückgeführt. Natriumpyrosulfat und Kaliumpyrosulfat liefern annähernd normale Werte ($Na_2S_2O_7 = 222$ und $K_2S_2O_7 = 254$). Kaliumbisulfat gibt dagegen Zahlen, welche auf die Bildung von Pyrosulfat schliessen lassen.

Zum Schluss wird noch darauf hingewiesen, dass nach der Formel von Arrhenius-Beckmann die Konstante für Schwefelsäure zu 58,1, nach der Formel von Trouton-Schiff zu 56,3 berechnet wird. Die Übereinstimmung mit den praktisch gefundenen Werten ist grösser, als man erwarten durfte, da man allgemein annimmt, dass die Schwefelsäure beim Siedepunkt zum Teil in Anhydrid und Wasser dissoziiert ist und nicht einheitlich destilliert. Autoreferat.

419. Beckmann, E. — „*Zur Anwendung der Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten bei höheren Temperaturen.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. LIII, p. 137—150, 1905.

Zunächst beschreibt Verf. eine Vereinfachung seines Dampfstromapparates (ZS. f. physik. Chem., Bd. 44, p. 164, 1903). Die Tuben sind



$^1/_3$ der wirkl. Grösse. Fig. 1.

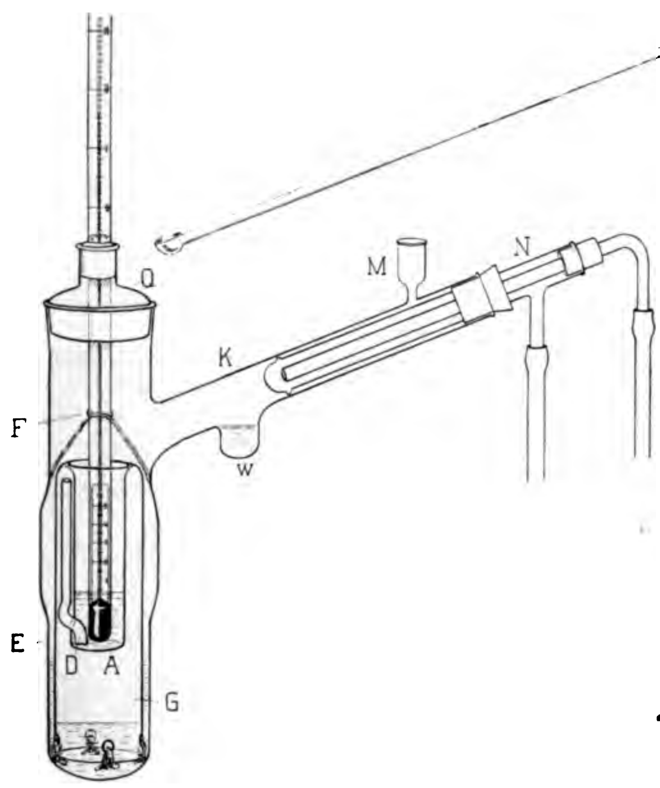
bis auf diejenigen zur Aufnahme des Thermometers und des Seitenkühlers beseitigt. In den letzteren Tubus ist das Kühlrohr eingeschliffen. Die Konstruktion des Schliffes ist aus obenstehender Figur (1) ersichtlich und ergibt bei den verschiedenen Stellungen folgende Möglichkeiten:

1. Rückfluss zum Dampfentwickler bei Druckausgleich. (Stellung wie in der Figur.)

2. **Nur Rückfluss** zum Dampfentwickler.
3. **Nur Rückfluss** zum Siederohr.

Um ein vollständiges Ablaufen der kondensierten Flüssigkeit in den Dampfentwickler bei Stellung 1 und 2 zu sichern, sind passend geformte Führungsstäbchen aus Glas oberhalb der betreffenden Bohrungen eingeschmolzen. Die noch weiter oberhalb angebrachte Wulst verhindert das Zurückfliessen kleiner Mengen etwa vorweg destillierenden Wassers. Der Apparat verträgt leicht Temperaturen bis 200°, doch ist ein oben abgedeckter Luftmantel, sowie vorsichtiges Anwärmen mit kleinerer Flamme zu empfehlen. Der Apparat ist durch eine Anzahl von Konstantenbestimmungen erprobt worden.

Für höher als 200° siedende Lösungsmittel, wie Chinolin und Schwefelsäure verwendete Verf. eine Kombination seines Dampfstromapparates mit einer von Eijkman beschriebenen Anordnung (Chemisch Weekblad, Bd. I, p. 47, 1903). Zum Verständnis der in Figur 2 gegebenen Abbildung ist noch folgendes zu bemerken:



Stromapparat mit Dampfglocke. Modell 1905.
Fig. 2.

Die **Dampfglocke** G mit dem Dampfrohr D und dem Siedegefäss A **steht auf dem Boden** des Dampfentwicklers E. Zur Vermeidung der **direkten Berührung** von Glas mit Glas sind in die unten angebrachten Ösen **Asbestschleifen eingebunden.** Um die Hauptmenge der an dem Thermometer **kondensierten** Flüssigkeit in den Dampfentwickler zurückzuleiten, ist

an dem Thermometer die Schleife F aus langfaserigem Asbest befestigt. Die Warze W soll anfangs aufdestillierte Wassertröpfchen unschädlich machen. Der abgebildete Glaslöffel dient zum Einführen der Substanz. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge im Siedegefäss geschieht entweder nach vorübergehender Entfernung der Flamme mit Hilfe einer im Thermometerstiel angebrachten Millimeterteilung, oder besser dadurch, dass man nach dem Abkühlen die Flüssigkeit abpipettiert und wägt. Im letzteren Falle kann man natürlich jeweils nur eine einzige Bestimmung ausführen. Für niedrig siedende Lösungsmittel (Chloroform, Äthylalkohol, Benzol) lieferte der Apparat die gleichen Konstanten, wie sie in den früheren Dampfstromapparaten und bei direktem Heizen gefunden wurden. Für höher siedende Lösungsmittel dagegen (Wasser, Phenol, Anilin, Nitrobenzol, Chinolin) ergaben sich in dem neuen Apparat durchweg niedrigere Konstanten, als in dem Apparat für direktes Heizen. Es werden mehrere vergleichende Versuche mitgeteilt. Gemäss früheren Angaben des Verfs. erhält man auch bei dem neuen Apparat die relativ richtigsten Werte bei lebhaftem Sieden. Die trotzdem noch zu niedrig gefundenen Werte werden darauf zurückgeführt, dass es bei hochsiedenden Lösungsmitteln an genügender Wärmezufuhr fehlt. Die Methode für direktes Heizen ist dagegen für hoch- und niedrigsiedende Lösungsmittel gleich bequem, sicher und mit der geringsten Substanzmenge anwendbar.

Abweichend von früher wird jetzt als Konstante für Benzol 24,3 (100 g) und 29,7 (100 cm³) empfohlen, für Phenol 33,0 (100 g) und 34,3 (100 cm³). Näheres darüber soll einer späteren Mitteilung vorbehalten sein.

Autoreferat.

420. Graux, L. — *„Proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau exprimée en sels anhydres et en monocarbonates.“* C. R., t. 142, p. 166—167, 1906.

De l'étude cryoscopique de ces eaux l'auteur conclut qu'il existe une proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau, exprimée en sels anhydres et en monocarbonates.

C. Marie.

421. Stücker, N. — *„Über den Einfluss der Substanzmenge auf die Wahrscheinlichkeit des Kristallisierens unterkühlter Flüssigkeit.“* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIa. Sitzung vom 9. Nov. 1905.

Von Pfaundler wurde folgende Theorie aufgestellt: Ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine gewisse Menge unterkühlter Flüssigkeit binnen einer gewissen Zeiteinheit kristallisieren werde, $= \frac{1}{z}$ (also z die Zeit, in welcher im Mittel Kristallisation eintritt), so hat die einfache Menge die Wahrscheinlichkeit $\left(\frac{z-1}{z}\right)^n$ flüssig zu bleiben und die Wahrscheinlichkeit

$$1 - \left(\frac{z-1}{z}\right)^n$$

zu kristallisieren. Da $\frac{z-1}{z}$ ein echter Bruch ist, so ergibt sich, dass die Wahrscheinlichkeit zu kristallisieren mit der Substanzmenge nach obiger Formel zunehmen musste.

Vom Verf. wird diese theoretische Forderung experimentell geprüft an übersättigter Salpeterlösung und unterkühlten Schmelzen von Phenol.

Bei starker Abkühlung erweist sich obige Theorie im grossen ganzen zutreffend, wenn die Substanzvolumina nicht zu gering sind, da dann die Glasoberfläche eine kristallisationsbeschleunigende Wirkung auszuüben beginnt.

Bei geringerer Abkühlung, bei der die Zeit bis Kristallisation eintrat, mehrere Tage währte, zeigen sich die erwähnten Abweichungen in ganz besonderem Grad.

Weitere theoretische Deutungen können infolge des beschränkten experimentellen Tatsachenmaterials nicht gegeben werden.

R. Kremann.

422. Rohland, P. — *„Die Tone als semipermeabele Wände.“* ZS. f. Elektrochem., 1905, Bd. 11, p. 455.

Die Eigenschaft der Halbdurchlässigkeit lässt sich am deutlichsten bei den hochplastischen Tonen z. B. von Striegau in lufttrockenem Zustande erkennen. Kristalloide gelöste Stoffe, mit Natriumchlorid, Bariumchlorid, Kuprisulfat, Kalidichromat lassen sie diffundieren, kolloidale Stoffe, wie Eisenhydroxyd, Kieselsäure, Stärkelösung nicht. Der anodische Bestandteil von kohlensauren Salzen wird zurückgehalten, während ihr basischer gegen den in Ton enthaltenen Kalk ausgetauscht wird. Die Ursachen dieses Verhaltens hochplastischer Tone sind die folgenden: solche Tone enthalten Kolloidstoffe, teils anorganischer, teils organischer Natur. Koagulierte Kolloide aber vermögen von einer Kolloidallösung nichts aufzunehmen, gestatten aber dem Wasser und darin gelösten Kristalloiden den Durchgang. Autoreferat.

423. Hemfray, I. F. — *„Molecular Refractions of Dimethylpyrone and its Allies and the Quadrivalency of Oxygen.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1443—1461, 1905.

The molecular refractions of dimethylpyrone and the following analogously constituted compounds have been determined in solution in various solvents, with an estimated possible error of about one per cent:

Dimethylpyrone hydrochloride,
Dimethylpyrone compound with ethyl alcohol,
Diacetylacetone,
Pyrone,
Pyrone hydrochloride,
Pyromeconic acid,
Ethyl chelidonate,
Ethyl xanthochelidonate,
Dehydracetic acid.

The calculated values on the basis of formulae involving only divalent oxygen are all too low, but assuming the presence of quadrivalent oxygen, as in Collie's formula for dimethylpyrone

```
            O
  CH₃ · C//|`\C · CH₃
           O
      HC\\ | ||CH
            C
```

it is found that the values for the atomic refraction of quadrivalent oxygen for the D-line, necessary to agreement with the experimental values for

the various compounds examined, agree well amongst themselves, and give 2.73 as a mean.

Taking this mean value for quadrivalent oxygen and recalculating the molecular refractions of the various compounds, agreement with the observed refractions within the limits of experimental error is found to exist.

E. W. Lewis.

424. McKenzie. A. — *„Studies in Asymmetric Synthesis. III. The Asymmetric Synthesis of l-Lactic Acid. The Optical Activity of Fermentation Lactic Acid.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1373—1383, 1905.

l-Lactic acid was synthesised from l-menthyl pyruvate. This substance when reduced with aluminium-amalgam yields a mixture in unequal proportions of l-menthyl d-lactate and l-menthyl l-lactate, the ester of the laevo acid preponderating. The process is so far analogous with the reduction of l-menthyl benzoylformate to a corresponding mixture of esters of d- and l-mandelic acid (cf. Trans. Chem. Soc., 85, p. 1249, 1904; These Abstracts Bd. II, No. 235). Whereas, however, in the latter instance, hydrolysis with alkali is accompanied by racemisation, so that only the inactive acid is obtained, in the case of the mixture of lactic acid esters hydrolysis with excess of alcoholic potash gives a dextrorotatory potassium salt, containing an excess of l-lactate over d-lactate. This when acidified becomes laevorotatory, and forms a dextrorotatory zinc salt.

E. W. Lewis.

425. Grossmann, Hermann und **Wieneke,** Leo. — *„Über den Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Verbindungen. (I. Mitteilung.)“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 385—427, 1906.

Um näheren Einblick in die Beziehungen zwischen den chemischen Vorgängen gelöster Substanzen und ihrer optischen Aktivität zu gewinnen, wurden wässerige Lösungen der Wein- und Apfelsäure in dem Temperaturintervall von 10—90° bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. In gleicher Weise wurden auch Verbindungen beider Säuren, neutrale und saure Salze, sowie ausführlich das Verhalten der Borsäure gegen die Oxysäuren studiert. Die Hauptresultate dieser mit möglichster Exaktheit ausgeführten Bestimmungen sind:

I. Die Temperaturkurven der spezifischen Drehung der Weinsäure haben nicht, wie Krecke früher angegeben, einen unregelmässigen Verlauf, sondern verlaufen in allen Konzentrationen annähernd parallel und gradlinig. Das gleiche Verhalten zeigt die Apfelsäure.

II. Weinsäure vereinigt sich mit Borsäure zur komplexen Monoborylweinsäure, die durch Temperaturerhöhung und Verdünnung hydrolytische Spaltung erleidet. Ähnlich verhält sich das beständigere Natriumsalz. Die Existenz borsäurereicherer Komplexe ist wenig wahrscheinlich.

III. Natriumbitartrat und Pyridiniumbitartrat zeigen mit steigender Temperatur das Auftreten eines Maximalpunktes. Die Pyridiniumtartrate entsprechen den Alkalitartraten, wie aus der Molekulardrehung hervorgeht.

IV. Der Brechweinstein erleidet beim Erwärmen merkliche Hydrolyse.

V. Die Komplexbildung der Apfelsäure und des Ammoniumbimalats mit Borsäure scheint nicht sehr ausgeprägt, die Spaltung in die Komponenten tritt leicht ein.

Ammoniummonoborylmalat zeigt ein Drehungsmaximum mit steigender Temperatur.

VI. Neutrales und saures Pyridiniummalat zeigen im Gegensatz zu den neutralen Alkalimalaten Abnahme der Linksdrehung mit steigender Temperatur.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

Autoreferat (H. Grossmann).

426., **Cohen**, J. B. and **Armes**, H. P. — *„The Relation of Position Isomerism to Optical Activity. IV. The Rotation of the Menthyl Esters of the Isomeric Nitrobenzoic Acids.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1190—1199, 1905.

In continuation of previous work on the subject (Trans. Chem. Soc., 83, p. 1213, 1903; 85, p. 1262, 1271, 1904) the menthyl esters of the three nitrobenzoic acids have been axamined. The results are such as to confirm the authors' previous observations on the effect of position isomerism on optical activity. The p-nitro-group has the least and the o-nitro-group the greatest effect on rotation, whilst the m-nitro-group occupies an intermediate position. It is noteworthy that, whereas the o-chlorine or bromine atom decreases the rotation, the nitro-group enormously increases it.

Menthyl benzoate, $[M]_D^{20^0} = 236{,}3^0$ (Tschugaeff).

Menthyl nitro-benzoate (C. and A.)	$[M]_D^{t^0}$	Menthyl chloro-benzoate (C. and B.)	$[M]_D^{20^0}$	Menthyl bromo-benzoate (Tschugaeff)	$[M]_D^{20^0}$
ortho-	— 381,2 (65⁰)	ortho-	— 195 ⁰	ortho-	— 205,0
meta-	251,1 (65)	meta-	236,9	meta-	238,7
para-	234,8 (65)	para-	237,3	para-	238,8

[Appendix. By **Graham** R. P. D.]

Note on the Crystallographic and Optical Properties of the Menthyl Esters of ortho- and para-Nitrobenzoic Acids.

Menthyl o-nitrobenzoate.

System: Orthorhombic.
Symmetry: Digonal holoaxial (bisphenoidal class).
a : b : c = 1,4568 : 1 : 0,8532.
Observed forms: A {100}, M {110}, D {011}, O {111}.
Birefringence: negative, strong.
Axial plane: B (010); Ac. Bis. ⊥ C (001).
Dispersion: very strong, $\varrho < v$.
Axial angle narrow.

Menthyl p-nitrobenzoate.

System: Orthorhombic.
Symmetry: ?Holosymmetric (Bipyramidal).
a : b : c = 0,46622 : 1 : 0,43349.
Observed forms: B {010}, M {110}, H {210}, K {230}, D {101}, E {011}, L {012}.
Birefringence: negative, very strong.
Axial plane: C (001); Ac. Bis. ⊥ A (100).

Dispersion: very strong; $\beta_{Na} - \beta_{Li} = 0{,}008$.
Axial angle narrow.
Other crystallographic and optical properties are fully recorded.

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

427. **Pélabon**, H. — *„Sur les mélanges d'antimoine et de tellure, d'antimoine et de sélénium. Constante cryoscopique de l'antimoine."* C. R., t. 142, p. 207—210, 1906.

La courbes de fusibilités (Sb et Te) indique l'existence de Sb_2Te_3 (maximum de température de solidification) et de deux mélanges voisins de Sb_5Te_2 et $SbTe_{10}$ (minima de la température de solidification).

La courbe de fusibilité de Sb + Se, présente un maximum correspondant a Sb_2Se_3 et une inflexion par Sb_2Se_7.

On déduit en outre de ces résultats pour les solutions de tellurure et de séléniure d'antimoine dans un excès de métal que la constante cryoscopique de Sb a pour valeur 1240. C. Marie.

428. **v. Narbutt**, J. — *„Die Schmelz-, Siede- und Dampfkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho + Para-, Ortho + Meta-, Para + Metabromnitrobenzol, und die Schmelzkurven der Gemische von Diphenylamin und Phenanthren."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 697—714, 1905.

Die genannten Schmelzkurven zeigen einen normalen Verlauf, der weder auf Bildung von Molekularverbindungen noch auf ausgesprochenen Isomorphismus hindeutet.

Beim Vergleich mit den idealen Schmelzkurven, wie sie sich nach der Formel:

$$-\ln x = \frac{\varphi}{2}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)$$

berechnen, ergab sich, dass der Wert von $\varphi = \frac{Q}{T_0}$ für die Orthoverbindung und die Paraverbindung fast der gleiche ist, für die Metaverbindung eine viel höhere Zahl gefunden wurde.

Hieraus ergäbe sich eine nahe Stellung der beiden erstgenannten Isomeren zu einander und eine abweichende vom Metaisomeren.

Jäger hatte durch kristallographische Untersuchungen an den isomeren sechs Tribromtoluolen gezeigt, dass diejenigen Isomeren, welche, hinzugefügt, den Schmelzpunkt eines dritten gleich stark erniedrigen, d. h. einen Kurvenast des Schmelzdiagrammes gemeinschaftlich haben, eine kristallographisch gleiche, diejenigen jedoch, welche ein solches Verhalten nicht zeigen, eine verschiedene Symmetrie haben.

Auf den vorliegenden Fall angewandt, kommt man zum Schluss, dass das Ortho- und Paranitrobenzol eine gleiche oder nahe verwandte Symmetrie besitzen müssen, das Metanitrobenzol eine andere, was im Einklange steht mit den oben mitgeteilten Werten von φ.

Was die Dampf- und Siedepunktskurven anlangt, so gehören sie zum sogenannten aufsteigenden Typus, d. h. wenn man zur Substanz mit niedrigem Siedepunkt von der mit höherem Siedepunkt zufügt, so steigt der Siedepunkt stets, bei grösseren Konzentrationen immer stärker.

Da die Siedepunkte der beiden Isomeren nur wenig verschieden sind, so verlaufen die Siedekurven ziemlich horizontal und flach, die Dampfdruckkurven sind fast gerade Linien. R. Kremann.

429. **Roozeboom,** H. W. Bakhuis und **Aten,** A. H. W. — „*Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudobinär sind, mit Anwendung zur Erklärung anormaler Schmelz- und Lösungserscheinungen.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. LIII, p. 449 bis 501, 1905.

In dieser Abhandlung, welche sich einer früher von Bakhuis Roozeboom (ZS. f. physik. Chem., Bd. 28, p. 289, 1899) veröffentlichten anschliesst, behandeln die Verff. die Gleichgewichte fest-flüssig in ternären Systemen, wo die eine der drei Komponenten eine Verbindung der beiden anderen ist, oder wo zwei der Komponenten isomer bezw. polymer sind, und in welchen sich unter Umständen ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten einstellt.

Die Behandlungsweise ist hauptsächlich eine graphische; aus der räumlichen Schmelzfigur eines ternären Systems wird die Schmelzfigur abgeleitet für den Fall, dass sich ein Gleichgewicht in der Flüssigkeit zwischen den drei Komponenten einstellt. Die Ableitung geschieht mittelst einer Fläche, die Dissoziationsfläche, welche das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekelsorten bei verschiedenen Temperaturen angibt. Als Schnittlinie der Dissoziations- und Schmelzfläche resultiert eine räumliche Kurve, welche die Anfangserstarrungskurve aller sich im Gleichgewicht befindlichen Mischungen darstellt. Wird diese räumliche Kurve auf eine Ebene, auf Bruttozusammensetzung übertragen, so bekommt man die Anfangserstarrungslinie des als binär betrachteten Systems.

Es ist hier nun zu unterscheiden zwischen dem Falle, dass sich nur bei höheren Temperaturen ein Gleichgewicht in der Flüssigkeit einstellt, und dass dies auch bei den Schmelztemperaturen stattfindet.

In beiden Fällen stimmen die Kurven in Form überein, beide stellen auch die Anfangserstarrungskurve dar; im ersteren Falle sind aber die weiteren Erstarrungserscheinungen ganz diejenigen eines ternären Systems, im zweiten Falle hat die Kurve ganz die Eigenschaften einer binären Erstarrungslinie. Ein Beispiel des ersteren Falles ist beim System S + Cl gefunden worden (ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 90, 1905). Der zweite Fall umfasst alle Schmelzlinien dissoziierter Verbindungen in binären Systemen.

Besonders interessant ist die Schmelzkurve der höchst schmelzenden Komponente, diese kann nämlich einen rückläufigen Teil zeigen, wie er bei Löslichkeiten vieler Salze vorkommt. Auch die Existenz eines Übergangspunktes, wie viele Salzhydrate dieses besitzen, wird durch diese Betrachtungen erklärt.

Wenn die Verbindung endotherm ist, kann eine sehr eigentümliche, geschlossene Schmelzkurve der Verbindung auftreten, es sind aber bis jetzt keine Beispiele davon vorhanden.

In dem Falle, dass zwei der drei Komponenten isomer sind, können dieselben Formen der Schmelzkurve auftreten, so dass auch der rückläufige Teil bei Salzlösungen durch Ionisation (Ionen können ja als isomer ihres Salzes betrachtet werden) erklärt werden kann.

Weiter ergibt sich die Möglichkeit eines Übergangspunktes zweier Isomeren, bei Anwendung eines Lösungsmittels, wenn die beiden Isomeren für sich keinen Übergangspunkt zeigen, also monotrop sind.

Autoreferat (Aten.).

430. **Aten,** A. H. W. — „*Untersuchungen über das System Schwefel-Chlor.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 55—97, 1905.

Es wurden die Dampfdruckkurve und Siedepunktskurve im Systeme Schwefel und Chlor bestimmt, und die Zusammensetzung der Dämpfe,

[illegible] mit gegebenen Flüssigkeiten koexistieren, ermittelt. Aus der Form [illegible] Kurven ist zu schliessen, dass die Verbindung S_2Cl_2 bei ihrem Siede- [illegible] in geringem Masse dissoziiert ist, und dass eine Verbindung SCl_2 [illegible] welche stärker dissoziiert ist als S_2Cl_2. Es wurde hierbei beob- [illegible] dass flüssiges Cl_2 und S_2Cl_2 sich nur langsam, auch bei Zimmer- [illegible]temperatur, unter Rotfärbung, verbinden. Dies ermöglichte auch einen Teil der Siedekurve der Mischungen von S_2Cl_2 und Cl_2, ohne Verbindung, zu bestimmen.

Die Geschwindigkeit der Verbindung konnte dilatometrisch festgestellt werden, weil bei der Verbindung eine Kontraktion stattfindet.

Es stellte sich heraus, dass die Reaktion eine autokatalytisch beschleunigte ist, wahrscheinlich ist SCl_4 der Katalysator. Die Kurve, welche die Kontraktion, nachdem die Verbindung zustande gekommen ist, als Funktion der Zusammensetzung darstellt, zeigt ein Maximum bei der Zusammensetzung SCl_2, woraus wieder die Existenz der Verbindung SCl_2 zu schliessen ist.

Schliesslich wurden die Schmelzerscheinungen studiert. Die Schmelzkurve von S bis S_2Cl_2 hat einen normalen Verlauf. Die Neigung an der S-Achse stimmt mit der aus der Schmelzwärme des Schwefels berechneten überein. Was die Schmelzkurve von S_2Cl_2 bis Cl_2 anbetrifft, so konnte die Kurve von Mischungen von S_2Cl_2 und Cl_2 ohne Verbindung bestimmt werden, und die Schmelzkurve der Flüssigkeiten, wo sich die Verbindung gebildet hat. Die Schmelzerscheinungen stimmen teilweise mit denjenigen eines binären, teilweise mit denjenigen eines ternären Systems überein (man vgl. ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 499 ff.). Wie sich aus der Arbeit von Ruff und Fischer (Ber. 46, p. 411, 1903) ergeben hat, zeigt die Schmelzkurve ein Maximum bei der Zusammensetzung SCl_4, was die Existenz der Verbindung SCl_4 beweist. Autoreferat.

431. Colson, A. — „*Sur les états limites de quelques sels chromiques dissous.*“ C. R., t. 141, p. 1024—1027, 1905.

L'auteur étudie en se basant principalement sur des mesures thermochimiques les variations de propriétés de la solution de $(SO_4)_3Cr_2$.

On constate qu'après 165 jours un prémier équilibre est atteint et ne correspond plus qu'à un SO_4 dissimulé au lieu de deux dans le sel initial. La différence entre la densité de la solution initiale verte et de la solution finale bleu turquoise correspond à une molécule d'eau par molécule de sel dissous, et celle-ci peut être considérée comme ayant alors la formule suivante:

$$SO_4 \begin{matrix} Cr = SO_4 \\ \\ Cr = SO_4 \end{matrix} + H_2O = SO_4 \begin{matrix} \overset{OH}{\diagup} Cr - SO_4H \\ \| \\ Cr = SO_4 \end{matrix} .$$

Les solutions d'acétates présentent des particularites analogues mais moins nettes. C. Marie.

432. Heusgen, C. — „*Zur Dissoziation der Elektrolyte. 2. Mitteilung.*“ Journ. f. prakt. Chem., 72, p. 345—476, 1905.

Die in der äusserst umfangreichen zweiten Mitteilung ausgesprochenen Ideen sind in nuce bereits in der ersten Mitteilung (Journ. f. prakt. Chem 63, p. 554—562, 1901) des Verf. ausgesprochen worden.

Nach seiner Ansicht erleiden alle Salze Hydrolyse, nicht nur diejenigen der Schwermetalle. Hierbei entstehen stets Lösungen, welche nicht das stöchiometrisch durch die Formel ausgedrückte einfache Zahlenverhältnis von Base und Säure enthalten. Auch die Zusammensetzung verschiedener Schichten einer Lösung weist Differenzen auf. Diese wichtige Tatsache soll bei vielen physikalisch-chemischen Versuchen nicht berücksichtigt worden sein, wo entweder überhaupt keine Analyse einer dargestellten Lösung eines Salzes unternommen worden ist oder nur ein Bestandteil bestimmt wurde.

Verf. zeigt in ausführlichen, analytisch anscheinend sehr sorgfältigen Studien am Kupfersulfat, dessen Löslichkeit und Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde, wie beträchtlich die Veränderungen der Lösungen in dem oben bezeichneten Sinne sind, wie dadurch die Erscheinungen der Diffusion, der Leitfähigkeit, die Überführungszahlen das elektrische Potential etc. beeinflusst werden, ohne dass man bisher darauf Rücksicht genommen hätte. Der Verf., dessen grosse Literaturkenntnis ihn vielfach dazu verführt, de omnibus rebus et quibusdam aliis in der Chemie zu sprechen (es sei hier nur der äusserst scharfe Angriff auf die physikalischen Chemiker hervorgehoben), fasst seine Ansichten dahin zusammen:

I. Alle Neutralsalzlösungen sind flüssige Phasen eines heterogenen Gleichgewichtssystems, entstanden infolge der chemischen Einwirkung des Wassers.

II. Der Begriff, der mit der Bezeichnung „Neutralsalzlösung“ verbunden ist, nämlich der vollkommene Übergang des festen Neutralsalzes in die Lösung unter gleichzeitiger Beibehaltung des Komponentenverhältnisses der salzbildenden Bestandteile an Basis und Säure entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

III. Molekulargehalte von Neutralsalzen in Lösung sind daher nicht berechenbar und anwendbar.

IV. Die „Lösungsphasen“ erleiden eine weitere Veränderung in dem Verhältnis von Basis und Säure:
   a) bei der Veränderung des Lösungsmittels (Verdünnung);
   b) bei der Kristallisation, wobei sich das Verhältnis von Basis zu Säure im gelösten Zustande ändert (gesättigte Lösung);
   c) beim Erwärmen der „Lösung“ über die Temperatur der Herstellung.

(Anm. des Ref.) Wenn Herr Hensgen bei den neutralen Alkalisalzen die gleichen Veränderungen wie beim $CuSO_4$ tatsächlich beweisen kann, so dürfte seine Theorie viele Anhänger gewinnen. Bis dahin aber erscheint mir eine gewisse Skepsis sehr geboten. H. Grossmann.

433. **Rohland**, P. — *„Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tone. Die hochplastischen Tone.“* Sprechsaal, 1904, Bd. 37, p. 597—637; 1905, Bd. 38, p. 1547—1586. *„Die Schmelzpunkte der Tone.“* Sprechsaal, 1905, Bd. 38, p. 1745—1746.

Nur die reinen Substanzen besitzen einen Schmelzpunkt: Kaolin 1830°, Tonschiefer 1850°. Siliziumdioxyd erniedrigt den Schm. des Kaolins ebenso Titandioxyd. Reine Tonerde hat einen höheren Schmelzpunkt als Siliciumdioxyd; dem Kaolin zugesetzt, erhöht sie dessen Schmelzpunkt, im Widerspruch mit der Theorie und der allgemeinen Gesetzmässigkeit. Das Verhalten der Oxyde, MgO, CaO, Fe_2O_3, K_2O ist

normal; es ist additiv, eine konstitutive Beeinflussung kann nicht oder kaum konstatiert werden. Die Tone, als inhomogenes Gemenge, haben keinen konstanten Schmelzpunkt, sondern eine ganze Reihe solcher. Ausserdem ist für sie der Sinterungspunkt von wesentlicher Bedeutung. Seine Entfernung vom Schmelzpunkt ist bei den verschiedenen Tonen verschieden. Für die pyrochemischen Reaktionen kann der Maupertuis- van't Hoffsche Satz vom kleinsten Zwange zur Orientierung dienen. Autorreferat.

434. Rohland, P. — *„Die Candlotsche Reaktion und die Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit."* Tonindustrie-Ztg., 1905, Bd. 29, p. 115.

Die Verzögerung wird nach Candlot dadurch hervorgerufen, dass sich durch Einwirkung des Kalziumsulfates, des Wassers und des Cementes ein Doppelsalz (Tonerde-Kalksulfat) bildet, das unter Volumenvermehrung auskristallisiert. Der verzögernden Wirkung anderer Stoffe auf die Hydratationsgeschwindigkeit, wie Kalidichromat, Aluminiumsulfat, Borax liegen indessen andere Ursachen zugrunde. Im festen Aggregatzustand ist ihre Beeinflussung bedeutend geringer als im gelösten. Diejenigen Stoffe, die die Hydratationsgeschwindigkeit verzögern, verringern zugleich die Löslichkeit, während diejenigen, die sie beschleunigen, letztere erhöhen. Autorreferat.

435. Henri, V. — *„Action de l'invertine dans un milieu hétérogène."* C. R., t. 142, p. 97—99, 1906.

Le milieu hétérogène est constitué par une couche de gélatine contenant l'invertine et séparée de la solution de saccharose par une mince couche de gélatine pure. On constate que la vitesse d'inversion est presque proportionnelle à la concentration de la solution de saccharose et que la variation de température influe beaucoup moins sur elle que dans le cas ou le ferment est réparti dans le liquide tout entier.

L'auteur conclut de ces expériences que le mode de répartition du ferment à une importance très grande pour la loi d'action de ce ferment. La concentration des substances transformées par le ferment aura une influence sur la vitesse de digestion lorsque les ferments sont endocellulaires et n'exercera presque pas d'influence sur cette vitesse pour des ferments répandus dans les liquides de l'organisme. C. Marie.

Elektrochemie.

436. Müller, E. und **Scheller,** A. — *„Über die durch Fluor-, Chlor- und Bromion bewirkte anomale anodische Polarisation."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 112—128, 1905. Nach der Dissertation von Alfred Scheller, Braunschweig 1906, Steinkopf u. Springer, Dresden. 8°, 75 S., 1 Tafel.

Scheinbar unbeteiligte Ionen erleichtern bei vielen Elektrolyten die anodische Oxydation an ein und derselben Anode. Müller hat nachgewiesen, dass Fluorzusatz das Anodenpotential sowohl in Schwefelsäure, als auch bei der Oxydation der Jodsäure zu Überjodsäure, die durch diesen Zusatz wesentlich begünstigt wird, erhöht. Systematische Versuche über den Einfluss von Cl-, Br- und F-Ionen auf das Anodenpotential in Schwefelsäure ergaben, dass das Potential bei Vergrösserung des Zusatzes zuerst (bei minimalen Zusätzen) steigt, um bei weiterer Erhöhung der zugesetzten Menge rasch bis zu dem Anodenpotential der Halogenwasserstoffsäure zu fallen. Die Potentialsteigerung ist bei niederer Temperatur erheblicher,

ebenso bei höherer Stromdichte. An Platiniridium ist die Potentialerhöhung weit geringer als an Platin; Iridium zeigt durch F'-Zusatz keine, durch Cl'-Zusatz eine sehr geringe Erhöhung. Die Verff. vermuten, dass die Polarisationserscheinungen durch die Halogenoxysäuren, vielleicht in gasförmigem Zustande, veranlasst werden. Spitzer.

437. **Bogorodskij**, A. J. — „*Elektroliz azotnokislych solej kalija, natrija i litija w ognennožidkom sostojanii.*" (Die Elektrolyse des Kalium-, Natrium- und Lithiumnitrats im feuerflüssigen Zustande.) Žurn. rus. fiz.-chim. Obšč., 37, p. 703—789, 1905.

Vorliegende (und folgende) Abhandlung stellt ein experimentelles Kapitel aus der Dissertation von Bogorodskij „Über die Elektrochemie der geschmolzenen Salze" (Kasan, 1905, russisch) dar.

Die Hauptresultate dieses Kapitels sind folgende:

Die Apparate und Methoden.

Die Elektrolyse wurde in gebogenen Glasröhren vorgenommen, welche im Gasofen erhitzt wurden, wobei eine sehr einfache und bequeme Temperaturregulierung nach der Länge der Röhre eingerichtet war. Es ist interessant, dass die Kaliglasröhren zum Schmelzen von $NaNO_3$ ganz unanwendbar sind, da dieselben sich mit einem Netze kapillarer Risse bedecken und rasch platzen. Daraus geht hervor, dass hier wahrscheinlich ein Austausch des K des Glases gegen Na der Schmelze mit ziemlich grosser Kontraktion des Volumens stattfindet. Ebenso hält das Natronglas das Schmelzen des $LiNO_3$ nicht aus. Als Kathoden benutzte der Verf. harten Graphit von Bleistiften und Aluminiumblech, als Anoden Graphit und Platinblech. Letzteres Metall ist als Kathode in MNO_3 und MNO_2 wegen der Unbeständigkeit nicht anwendbar.

Zur Bestimmung der Menge der anodischen Gase benutzte der Verf. die von ihm konstruierte Kombination einer Gasbürette mit einem Kaliapparat. Die Einrichtung erlaubte bei der luftdichten Verbindung mit dem Anodenraume entweder das Volumen O und das Gewicht NO_2, oder das Gesamtvolumen O und NO_2 und dann das Gewicht NO_2 oder nur das Volumen des Sauerstoffs zu bestimmen.

Wie Hittorf, nimmt auch der Verf. die Bildung der Alkaliperoxyde an der Kathode an, welche selbstverständlich in wässeriger Lösung nicht entdeckt werden können, da das sich bildende Wasserstoffsuperoxyd sofort durch Alkalinitrit verbraucht wird. Die Menge des Alkali und MNO_3 bestimmte der Verf. volumetrisch mit Hilfe der von ihm beschriebenen Titriermethode.

Qualitative Beobachtungen.

Für KNO_3 war die scharfe Änderung $\frac{dA}{dE}$ in der Nähe von 2 V. gefunden, wo A die Stromstärke bedeutet. Bei den Stromspannungen 5 bis 35 V. bildet sich an der Kathode eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche anfangs ihre Färbung mit der Entfernung von der Kathode rasch verliert. Die Schmelze im Kathodenraume färbt sich allmählich gelborange und gibt einen gelben Niederschlag, welcher beim Zusammentreffen mit den braunen Schichten verschwindet.

Nach dem Erstarren ergibt sich die Schmelze je nach der Stromstärke hellorangegelb bis dunkelorange gefärbt. Mit Wasser erhält man farblose alkalische Lösung mit einem Gehalte an KNO_2 unter Freiwerden von O.

Künstliche Herstellung der dunkelorangen Massen durch Schmelzen von $KNO_3(NaNO_3)$, $KO_2(NaO)$ und $KNO_2(NaNO_2)$ war nicht gelungen.

Ähnliche Erscheinungen kann man auch für $NaNO_3$ beobachten. Ausserdem scheidet sich auf der Kathode eine gelbe Schicht des Peroxyds ab. Der Elektrolyt erhält eine gelbe Färbung.

Bei der Elektrolyse von $LiNO_3$ bleibt die Flüssigkeit bei der Kathode durchsichtig und farblos.

Sehr wesentliche und interessante Prozesse erscheinen im Anodenraume. An der Elektrode entwickeln sich Gasbläschen zweierlei Art — farblose und gefärbte. O und NO_2 scheiden sich an der Anode und an den Wänden der Röhre ab. $LiNO_3$ erhält eine rötlichorange Färbung.

Beim Erstarren kann man konstatieren, dass die Art der Kristallisation in beiden Räumen sehr verschieden ist. Es gibt ausserdem eine scharfe Grenze bei der Kristallisation ungefähr in der Mitte der Röhre (sogar ohne Diaphragma).

Quantitative Bestimmungen.

Die Menge der durchfliessenden Elektrizität wurde mit Hilfe des Silbervoltameters bestimmt. Das Gewicht der Anodengase O und NO_2 entspricht dem Gesetze von Faraday:

$$2\,Ag \mid K_2 - O \cdot N_2O_5;\ O - N_2O_4 - O.$$

Quantitative Bestimmungen der Kathodenprodukte lieferten folgende Molekularverhältnisse $M_2O : MNO_2$ bei der Platinanode und den verschiedenen Kathoden.

	Graphit	Aluminium
KNO_3	1 : 2	1 : 1
$NaNO_3$	1 : 1,6	1 : 0,8
$LiNO_3$	1 : 1	1 : 1

Es geht daraus hervor, dass bei den Bedingungen der Elektrolyse das sich abscheidende Kalium durch Salpeter bis KO oxydiert wird, welches mit C der Graphitkathode K_2O und K_2CO_3 gibt.

$$KNO_3 + K = KNO_2 + KO$$

$$4KNO_3 + 4KO + C = \underbrace{4KNO_2}_{2} + \underbrace{K_2O + K_2CO_3}_{1}$$

Mit der Aluminiumkathode nach der Bearbeitung mit Wasser erhält man:

$$2KNO_3 + KO = KNO_3 + \underbrace{KNO_2}_{1} + \underbrace{K_2O}_{1}$$

Li oxydiert sich nur bis Li_2O, für Na gibt es ein zwischenliegendes Verhalten.

D. Dobroserdov.

[illegible] **Bogorodskij**, A. J. „*Elektroprowodnosti KNO_3, $NaNO_3$ i splawow ich meždu soboj i s nékotorymi drugimi soliami.*" (Die Leitfähigkeit von KNO_3, $NaNO_3$ und ihren Schmelzen miteinander und mit einigen anderen Salzen.) Žurn. russ. fiz.-chim. obšč., 37. p. 790—807. 1905.

Der Verf. beschreibt ausführlich die von ihm gefundene Konstruktion eines sehr bequemen und kompakten Apparates zur Bestimmung der Leitfähigkeit der geschmolzenen Stoffe nach der Kohlrauschschen Methode. Als Elektroden benutzte er kleine Platinschalen, welche durch eine gebogene Glaskapillare verbunden waren. Die Kapillare, welche sich mit geschmolzenem Stoffe durch kapillares Aufsteigen füllt, stellt den zu messenden Widerstand vor. Die Erhitzung wurde vorgenommen in einem Luft-

sandbade mit sehr einfacher und bequemer Gasregulierung. Der Verf. meint, dass die Fehler der Temperaturangaben $\pm$ 1 % nicht überstiegen. Die Widerstandskapazität wurde gewöhnlich mit N/1 KCl und auch durch direkte Messung der Kapillare bestimmt.

Es wurde die Leitfähigkeit der geschmolzenen KNO_3, $NaNO_3$, ihrer Schmelzen miteinander und der Schmelzen $NaNO_3$ mit nicht beträchtlichen Mengen $PbCl_2$, $BaCl_2$, Na_2SO_4 und LiCl untersucht.

Für die Bearbeitung der Resultate wendete der Verf. ein eigenes Verfahren an, welches mit der F. Koenigschen Vorstellung über die realen Linien fast zusammenfällt. Nach seiner Überzeugung sind die Fehler der so bearbeiteten Resultate weit unter 1 %.

$NaNO_3$ leitet viel besser als KNO_3. Die beobachtete Leitfähigkeit ihrer Schmelzen ist niedriger als die berechnete. Es gibt also keine Additivität. Maximale Erniedrigung entspricht, wie es scheint, der Zusammensetzung $2NaNO_3 \cdot KNO_3$. Diese Tatsache nebst anderen Beobachtungen über die Salzschmelzen führen den Verf. zum Schluss, dass die Erniedrigung der Leitfähigkeit bei der Bildung der Schmelze die Entstehung von Verbindungen anzeigt.

Der Einfluss der Erwärmung auf die Leitfähigkeit der verschiedenen Schmelzen ist verschieden; die schlechter leitenden ändern ihre Leitfähigkeit mit der Temperatur stärker als die besser leitenden.

Weiter führt Verf. die Ergebnisse der Untersuchung von Lösungen der obengenannten Salze in $NaNO_3$ an. Einige qualitative Proben weisen auf den Doppelumtausch hin. Einfache Proportionalität der Konzentration und Leitfähigkeit findet in den untersuchten Fällen nur bei der Lösung von $PbCl_2$ und Na_2SO_4 in $NaNO_3$ statt. $BaCl_2$ in derselben Menge erniedrigt die Leitfähigkeit des reinen $NaNO_3$ bei höheren Temperaturen stärker, als bei niederen. LiCl erhöht die Leitfähigkeit von $NaNO_3$, diese Erhöhung vermindert sich scharf mit wachsender Temperatur, und bei 363° verschwindet sie ganz.

Bei der Beurteilung seiner Ergebnisse bediente sich der Verf. des Satzes des beweglichen Gleichgewichts, nach welchem die Temperaturerhöhung die Bildung der weniger stabilen Systeme beeinflusst, was im Falle des Umtausches

$$LiCl + NaNO_3 = NaCl + LiNO_3 \ (+ 4245 \text{ cal})$$

die Reaktion umkehren muss. Von diesem Gesichtspunkte aus könnten die Änderungen der Leitfähigkeit der Salzschmelzen mit verschiedenen Ionen folgenderweise sich erklären. Wenn die Erhöhung der Temperatur dem Doppelumtausche günstig ist, muss sich die Leitfähigkeit der Schmelze derjenigen Grösse unaufhörlich annähern, welche der Schmelze der Produkte der Reaktion eigentümlich ist. Im Falle der Verminderung des Umtausches bei der Erhöhung der Temperatur muss aber die Annäherung der Leitfähigkeit an die der anfangs genommenen Stoffe stattfinden. Da der Chemismus und die Temperatur in verschiedener Art wirken, sind schon hier die Gleichgewichte möglich, sowie auch mögliche Umkehrungen des Leitfähigkeitsganges, wie es wirklich für $BaCl_2$ beobachtet werden konnte.

D. K. Dobroserdov.

439. **Schmauss, A.** — *„Elektrische Herstellung von kolloidalem Eisen.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 506—507, 1905.

Eine haltbare kolloidale Eisenlösung lässt sich durch Kathodenzerstäubung in einer Gelatinelösung gewinnen; die Gelatine wirkt dabei als „Schutzkolloid“. Zerstäubt man Eisendrähte in einer flachen offenen Schale,

so erhält man die bekannte sonst durch Dialyse hergestellte rotgelbe Lösung; findet die Zerstäubung dagegen in einer hohen, engen Röhre statt, dann resultiert eine intensiv grüne Lösung. Jene zeigt anodische, diese kathodische Konvektion des Kolloids. Während die rotgelbe Lösung anscheinend unbegrenzt lange haltbar ist, verwandelt sich die grüne bei ruhigem Stehen allmählich in die gelbe. Man hat es dementsprechend bei dieser mit Eisenoxydhydrat $Fe_2(OH)_6$, bei jener mit Eisenoxydulhydrat $Fe(OH)_2$ zu tun, wie auch die sonstigen chemischen Reaktionen bestätigen.

A. Becker.

440. Tommasi, D. — *„Préparation électrolytique de l'étain spongieux.“* C. R., t. 142, p. 86, 1906.

Description d'un électrolyseur dont la cathode est constituée par un disque en cuivre animé d'un mouvement de rotation. C. Marie.

Photochemie einschl. Photographie.

441. Carpini, Camillo. — *„Sull effetto fotoelettrico del selenio.“* (Über den photoelektrischen Effekt des Selens.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XIV, II, p. 667—673, 1905.

Der photoelektrische Effekt einer Selenzelle ändert sich erheblich mit der Temperatur. Zwischen 0 und 100° nahm die Wirkung mit steigender Temperatur ab. Die Intensität der Bestrahlung ist ebenfalls von Einfluss, doch verlaufen bei wechselnder Bestrahlung die beobachteten Widerstandsänderungen der Zelle sehr langsam (vgl. die graphische Darstellung dieser Verhältnisse). H. Grossmann.

442. Schwarzschild, K. und **Villiger,** W. — *„Über die Helligkeitsverteilung des ultravioletten Lichtes auf der Sonnenscheibe.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 737—744, 1905.

Die Abnahme der Helligkeit auf der Sonnenscheibe von der Mitte nach dem Rande ist in den letzten Jahrzehnten mehrfach studiert worden. Im Jahre 1871 hat H. C. Vogel aus photographischen Aufnahmen auf Chlorsilberpapier die Helligkeitsabnahme für die Gesamtheit der photographisch wirksamen Strahlen bestimmt, und einige Jahre später hat er mit einem Spektralphotometer für eine Reihe von Wellenlängen im sichtbaren Spektrum visuell beobachtet. Mit einem Bolometer hat Very neuerdings die Helligkeitsverteilung durch das sichtbare Spektrum hindurch und darüber hinaus ins Ultrarot bis zur Wellenlänge 1,5 μ verfolgt. Die gegenwärtige Untersuchung bezieht sich auf die Wellenlänge 0,32 μ im Ultraviolett.

Die Verf. haben in mehreren variierten Versuchsreihen auf der Versuchssternwarte des Zeisswerkes in Jena die Sonne unter Zwischenschaltung eines Ultraviolettglases, das mit einem dünnen Silberüberzug versehen war und so nur exakt die Wellenlängen 0,320 bis 0,325 μ hindurchliess, photographiert. Die Bilder wurden dann zur Feststellung der relativen Schwärzungen mittelst eines Hartmannschen Mikrophotometers mit den Schwärzungen eines photographischen Keils verglichen. Nach einem einfachen Verfahren gelang es, auch die Beziehungen zwischen den Photometerablesungen und den Lichtintensitäten, denen die Platte ausgesetzt gewesen ist, zu ermitteln. Die erhaltenen Werte als Funktion der Ortsabstände vom Sonnenmittelpunkt stellen das gesuchte Endresultat dar. Es findet sich, dass der Helligkeitsabfall von der Mitte nach dem Rande zu

erst allmählich, dann sehr rasch erfolgt. Der Vergleich mit den Vogelschen Resultaten zeigt, dass der Abfall für Violett durchweg rascher erfolgt als für Rot, dass er aber im Ultraviolett sich bei der Annäherung an den Rand verlangsamt, so dass die Abschwächung dicht am Rande schliesslich für das Ultraviolett noch geringer wird als für das Violett. Die Form des Abfalls entspricht bei keiner der untersuchten Wellenlängen den in der Erdatmosphäre geltenden Gesetzen, wonach insbesondere ein starker Rückgang der ultravioletten Intensität infolge ihrer starken Absorption zu erwarten gewesen wäre. Auf Erklärungsversuche wird in der besprochenen Veröffentlichung noch nicht eingegangen. A. Becker.

443. Urbain, G. — *„Sur la phosphorescence cathodique de l'europium."* C. R., t. 142, p. 205—207, 1906.

L'auteur étudie la phosphorescence cathodique excitée par l'europium par dilution à des degrès divers dans les oxydes; il conclut de ces expériences que de nouvelles recherches sont nécessaires pour décider si l'europium doit être considéré comme un mélange de deux éléments phosphorescents distincts, ou si les différences que présente le spectre de l'europium à des degrés divers de dilution doivent être imputées à une cause purement physique indépendante de toute complexité élémentaire.

C. Marie.

444. de Watteville, C. — *„Sur le spectre de flamme du mercure."* C. R., t. 142, p. 269—270, 1905.

On n'avait pu jusqu'à présent obtenir de spectre de flamme du mercure; l'auteur est arrivé par l'emploi de sels organiques a obtenir un spectre composé d'une seule raie qui correspond à la raie 2536,72 du spectre d'arc; il n'a pu trouver trace des raies 547 et 435 données d'après Mitscherlich par l'introduction du cyanure dans la flamme.

Comme conclusion de cette recherche l'auteur montre que si le mercure existe dans le Soleil dans des conditions telles que la seule raie émise soit cette raie 2536,72, cette raie est absorbée par l'atmosphère terrestre; l'absence des raies du mercure dans le spectre solaire n'est donc pas forcément l'indice de l'absence du métal dans le Soleil.

C. Marie.

445. Baly, E. C. C. and Ewbank, E. K. — *„The Ultra-violet Absorption Spectra of Aromatic Compounds. Part II. The Phenols."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1347—1355, 1905.

The ultra-violet absorption spectra of phenol differ materially from those of its ethers anisole and phenetole, exhibiting a band similarly situated to those produced by the tautomeric process as in the case of acetylacetone (cf. Trans. Chem. Soc., 85, p. 1029, 1904; 87, p. 766, 1905; These Abstracts, Bd. I, No. 1613; Bd. II, No. 1486).

Following up this observation the authors have found, by the spectrographic method, that:

1. The mono- and di-hydric phenols, under the conditions of experiment, are tautomeric substances in the sense that the phenolic hydrogen atoms are in the labile state.
2. This tautomerism is also present in the aminophenols.
3. The absorption band produced is situated in very nearly the same spectral regions as the bands having their origin in the benzenoid structure of the compounds. It is therefore not possible to determine the presence or absence of a labile hydrogen in the phenols

merely by comparing the absorption spectra of the phenols with their methyl or ethyl ethers (cf. Hartley, Dobbie and Lauder, Trans. Chem. Soc., 81, p. 929, 1902). E. W. Lewis.

446. **Baly,** E. C. C. and **Ewbank,** E. K. — *„The Ultra-violet Absorption Spectra of Aromatic Compounds. Part III. Disubstituted Derivatives of Benzene.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1355—1360, 1905.

In extending their observations to the di-derivatives of benzene, the authors have been able to conclude from their results:

1. That in the derivatives of benzene with two saturated substituent groups, the absorption curve of the p-compounds shows either more bands than the o- and m-compounds, or the same number of bands of much greater persistence.
2. That the p-compound may be therefore regarded as the most symmetrical of the three, in that the internal motions of the benzene molecule are less disturbed by p- than by o- or m-substitution. E. W. Lewis.

447. **Smedley,** I. — *„Studies on the Origin of Colour. Derivatives of Fluorene.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1249, 1905.

Although the keto-dichlorides of the naphthalene and hydrindonaphthene series appear to be colourless (Zincke, Ber. 20, p. 2053, 1887; 21, p. 1027 and 3540, 1888), as is also the case with the naphthalene keto-dibromides (Armstrong and Davis, Brit. Assoc. Rep., p. 174, 1903), the ketodibromide of the benzene series, tribromophenol bromide

Br

O = ⟨ ⟩ Br_2

Br

is always described as yellow (cf. Kastle, Amer. Chem. J., 27, p. 31, 1902; Lewis, Trans. Chem. Soc., 81, p. 1001, 1902). The present experiments had for their object the obtaining of further evidence on the point involved in the above facts, viz: whether the carbonyl oxygen in a coloured ketone can be displaced by two halogen atoms without simultaneous destruction of the chromophoric nature of the group.

Purified fluorenone (I) forms large, lemon-yellow crystals; the dichloride (II) is colourless.

C : O   C Cl Cl

I   II

Attempts to prepare an iodide corresponding to II were unsuccessful.

Fluorene derivatives exhibit in a high degree the phenomena o halochromism, supposed to be due to change from bivalent to quadrivalent oxygen (cf. Baeyer and Villiger, Ber. 35, p. 1189, 1754 and 3013, 1902; 36, p. 2774, 1903; Kehrmann and Wentzel, Ber. 34, p. 3815, 1901; Kaufmann, Ber. 35, p. 1321, 1902; 36, p. 561, 1903).

Fluorenone, for example, forms deep violet or brownish-red solutions in sulphuric acid; the dichloride gives a deep green solution, changing to violet on heating, hydrogen chloride being liberated. Both solutions give a precipitate of fluorenone on dilution. E. W. Lewis.

448. Armstrong, H. E. and **Robertson,** W. — *„The Significance of Optical Properties as connoting Structure: Camphorquinone—Hydrazones—Oximes—Diazo-derivatives; a Contribution to the Theory of the Origin of Colour and to the Chemistry of Nitrogen."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1272—1297, 1905.

The paper is unsuitable for satisfactory abstraction. In the main it is an argument in favour of attaching greater importance to the evidence afforded by colour, as well as by other physical properties, as, for example, rotatory power, in diagnosing the structure of chemical compounds.

The insufficiency of the Hantzsch-Werner hypothesis is insisted upon, and alternative explanations of isomerisms among the nitrogen compounds are offered. E. W. Lewis.

449. Sheppard, S. E. — *„The Reversibility of Photographic Development and the Retarding Action of Soluble Bromides."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1311—1332, 1905.

The author has shown experimentally that development is a reversible chemical reaction, and has determined the equilibrium factors for ferrous oxalate.

The investigation consisted of two sections, the first dealing with the experimental attainment of an equilibrium in development, the second with the influence of chemical reactions in development upon the velocity of the process. The author has been able, by taking advantage of the retarding action of soluble bromides, to define the parts played by diffusion and by chemical action respectively, and to frame a general theory of development on this basis. E. W. Lewis.

Chemie.

450. Smith, A., **Holmes,** W. B. und **Hall,** E. S. — *„Über den amorphen Schwefel. II. Über zwei flüssige Aggregatzustände des Schwefels S_λ und S_ν und deren Übergangspunkt."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 602—625, 1905.

Die Verff. fassen die Resultate etwa so zusammen:

1. Bei der Anwendung von geschmolzenem rhombischen Schwefel trat leicht zu beobachtende Viskositätserhöhung zuerst bei 159,5° auf.
2. Die mit dem Übergang verbundene Wärmeabsorption tritt bei 162,5° auf, die Flüssigkeit wird gleichzeitig dickflüssig. Die Temperatur fällt gleichzeitig auf 162°. Der Übergang liegt also nicht höher.
3. Bei destilliertem Schwefel treten diese Erscheinungen nicht auf. Er scheint zu Überhitzung geneigt zu sein.
4. Die Erscheinungen treten auf, unabhängig davon, ob der Schwefel vorher mit Ammoniak behandelt war oder nicht.
5. Die Existenz zweier unabhängiger Löslichkeitskurven für die beiden Schwefelarten in Triphenylmethan ist bewiesen worden.

4. Die Ausdehnungskoeffizienten des Schwefels für kleine Temperaturintervalle in der Umgebung des Umwandlungspunktes werden festgestellt.

5. Ein Experiment wird beschrieben, in welchem die Trennung der zwei Phasen, des gelben und des braunen flüssigen Schwefels beobachtet werden kann.

Es ist endgültig festgestellt, dass Schwefel in zwei flüssigen Zuständen existiert. A. Geiger.

451. Copaux, H. — „*Recherches expérimentales sur le cobalt et le nickel. Étude chimique et cristallographique des* [illegible]. *Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.*“ Gauthier-Villars, éditeur, 1905.

Dans le premier de ses mémoires l'auteur donne les constantes physiques des métaux purs.

	Cobalt	Nickel
Densité à 15°	8.8	8.8
Dureté	5.5	3.5
Point de fusion	1530°	1470°
Chaleur spécifique de 20—100° . .	0.104	0.108
Résistivité électrique	5.5	6.4
Coefficient de température de 0—20°	0.0066	0.0061
Charge de rupture	50	42

Dans le deuxième mémoire, l'étude du silicotungstate et du silicomolybdate de potassium montre que ces corps qui possèdent l'activité optique à l'état cristallisé doivent être rapprochés à ce point de vue du chlorate de soude. L'apparition des cristaux gauches et des cristaux droits semble liée à la présence d'impuretés dans les solutions: une solution pure de silicomolybdate ou de silicotungstate potassique ne donne que des cristaux droits; l'addition de potasse dans la solution de silicomolybdate provoque l'apparition spontanée de cristaux droits et gauches. Dans la solution de silicotungstate les cristaux gauches n'apparaissent que si la cristallisation est amorcée avec un cristal gauche. La dissymétrie de ces sels n'est pas en résumé moléculaire puisque l'on connaît les deux variétés de chaque sel et de plus les deux isomères optiques ne sont pas rigoureusement symétriques puisque dans un milieu homogène l'un d'entre eux peut prédominer au détriment et même à l'exclusion de l'autre. C. Marie.

452. Wallerant, F. — „*Sur les cristaux mixtes d'azotates alcalins.*“ C. R., t. 142, p. 168—169. 1906.

Les azotates d'ammonium et de rubidium qui ne sont ni l'un ni l'autre isomorphes de l'azotate de thallium, donnent par leur mélange des cristaux possédant cette isomorphie.

L'auteur indique ensuite quelque propriétés des azotates de potassium et d'ammonium et fait remarquer qu'à la température ordinaire il n'y a que deux azotates alcalins qui soient isomorphes, les azotates de rubidium et de césium. Les autres ne sont isomorphes qu'à des températures plus élevées et en général dans un intervalle limité. C. Marie.

453. **Auerbach,** Friedrich, z. T. gemeinsam mit **Barschall,** Hermann. — *„Studien über Formaldehyd. I. Mitteilung: Formaldehyd in wässeriger Lösung.“* Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt, 1905, Bd. 22 p. 584—629.

Da die unter dem Namen Formalin, Formol usw. in den Handel gebrachten wässrigen Lösungen von Formaldehyd starke Beimengungen enthalten, welche der physikalischen Untersuchung hinderlich sind (vor allem 8—20 % Methylalkohol), so musste für die Herstellung möglichst reiner Formaldehydlösungen gesorgt werden. Hierzu diente mit einigen Abänderungen die von Cambier und Brochet angegebene Methode. Das unter dem Namen „Trioxymethylen“ bei Kahlbaum käufliche Formaldehyd-Polymere wurde unter Überleiten von N in einer Retorte auf 180—200° erhitzt, und die sich entwickelnden Gase durch ein weites Glasrohr in gekühltes Wasser geleitet. Man kann so zu Konzentrationen von etwa 40 % gelangen, oberhalb welcher die Abscheidung festen Paraformaldehyds beginnt. Die Verstopfungen durch Ausscheidung von Polymeren in dem Ableitungsrohre führen häufig zu Störungen und erfordern besondere Vorsichtsmassregeln.

Zur Gehaltsbestimmung der Lösungen dienten zwei Titrationsmethoden, die Sulfitmethode für starke und die Jodmethode für schwache Lösungen. Die Sulfitmethode beruht auf der Fähigkeit des sekundären Natriumsulfits, mit CH_2O und H_2O formaldehydschwefligsaures Natrium zu bilden unter Freiwerden von NaOH, welches mit Säure titriert werden kann und also die Berechnung des Aldehyds gestattet. Als Indikator dient Phenolphtaleïn. Da das Na_2SO_3 selbst alkalisch reagiert, so muss für den Sulfitüberschuss eine Korrektion angebracht werden, und dies geschieht in der Weise, dass nach beendeter Titration nur aus H_2O und Na_2SO_3 eine Lösung hergestellt wird, welche das Volum der fertig titrierten Flüssigkeit besitzt und eine dem Sulfitüberschuss der letzteren gleiche Sulfitmenge enthält. Der Säureverbrauch der Korrektionslösung wird von dem der Hauptflüssigkeit abgezogen.

Das Jodverfahren beruht bekanntlich darauf, dass Formaldehyd nach Zusatz von überschüssiger Alkalilauge durch J-Lösung zu ameisensaurem Salz oxydiert wird; das nicht verbrauchte J wird dann durch Ansäuern wieder frei gemacht und mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Auch bei dieser Methode müssen gewisse Vorsichtsmassregeln beachtet werden, die im Original ausführlich dargestellt sind.

Zu den vorbereitenden Messungen gehört schliesslich die Bestimmung des spezifischen Gewichts bei 18°, die in dem Ostwald-Sprengelschen Pyknometer ausgeführt wurde.

Die Lösung der Hauptfrage geschah im Anschluss an Untersuchungen von Tollens und Mayer, welche auf Grund von kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen darauf hindeuteten, dass sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen einfachem und polymerem Formaldehyd befinde. Die Gefrierpunktsbestimmung diente auch in der vorliegenden Arbeit zur Ermittelung der Molekülzahl, die Titration in Verbindung mit der Dichtebestimmung der Lösung lieferte die erforderliche Kenntnis der Raoultschen Konzentration. Unter der Annahme, dass in Lösung das Gleichgewicht

$$3CH_2O \rightleftarrows C_3H_6O_3$$

besteht, wurde aus den gefundenen Daten die Konstante des Massenwirkungsgesetzes berechnet. Die Werte der Konstanten zeigten nur bis zu mittleren Konzentrationen genügende Übereinstimmung, rechtfertigten aber die Annahme wesentlich dreifacher Moleküle insofern, als bei Annahme

zweifacher, vierfacher oder sechsfacher Moleküle die Konstanz merklich schlechter ausfallen würde. Die Berücksichtigung einer naheliegenden Modifikation des angenommenen Gleichgewichts lieferte nun ein befriedigendes Resultat. Die Eigenschaften des Formaldehyds deuten nämlich darauf hin, dass der grösste Teil der einfachen Molekeln in Lösung sich unter Bildung von Methylenglykol $OH \cdot CH_2 \cdot OH$ hydratisiert hat. Den trimeren Molekeln kann entsprechend die Formel

$$OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2OH$$

zugeschrieben werden. Die K-Werte der neuen Gleichgewichtsgleichung

$$3(CH_2O \cdot H_2O) \rightleftarrows (C_3H_6O_3 \cdot H_2O) + 2\,H_2O$$

(wobei die aktive Masse des Wassers in der ersten Annäherung seiner Konzentration proportional gesetzt ist) wiesen hinreichende Konstanz auf. Dabei soll die Möglichkeit, dass in den konzentriertesten Lösungen noch kleine Mengen höherer Polymeren vorkommen, nicht ausgeschlossen werden.

Diese Ergebnisse fanden eine Anwendung und gleichzeitig eine Bestätigung durch die folgenden Versuche, welche zeigen sollten, dass der Gleichgewichtszustand einer Lösung bestimmter Konzentration von der Art ihrer Darstellung unabhängig ist. Das wasserlösliche, feste Polymere (Paraformaldehyd) wurde mit Wasser geschüttelt und die erhaltene Lösung schnell kryoskopisch untersucht. Es ergab sich trotz der geringen Konzentration das Vorhandensein eines grossen Bruchteiles polymerer Molekeln, während sich dieselben nach einem Tage, wie die Wiederholung der Bestimmung bewies, den Forderungen des Gleichgewichts entsprechend in einfache Moleküle gespalten hatten. Umgekehrt wurde durch rasches Einleiten von Gas bis zu starker Konzentration eine anfängliche Überzahl einfacher Moleküle nachgewiesen, nach längerem Stehen stellte sich auch hier das erwartete Gleichgewicht ein.

Bei Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht im Sinne zunehmender Spaltung der Polymeren verschoben.

Der letzte Teil der Arbeit behandelt das Verhalten wässeriger Formaldehydlösungen beim Verdampfen. Es ergibt sich, dass sich dieselben beim Verdampfen stets konzentrieren, also das Destillat aldehydärmer ist, als der Rückstand. Da nun andererseits der Siedepunkt der stärkeren Lösungen niedriger liegt, als der der schwächeren, der Dampfdruck bei isothermer Verdampfung demnach steigen würde, so hat man es hier mit einem Falle zu tun, welcher mit einem bekannten Satze von Konowalow in Widerspruch steht. Die Formaldehydlösungen sind danach als ein labiles System zu betrachten, doch kommt die Unbeständigkeit bei der geringen Verschiedenheit der Siedepunkte nicht zur Geltung.

Die quantitative Verfolgung des Destillationsvorganges (Gewichts- und Konzentrationsbestimmung von Destillat und Rückstand) lieferte die Partialdrucke des Formaldehyds in seinen Lösungen bei 100^0. Entsprechend den komplizierten Gleichgewichten in der Lösung zwischen einfachen und polymeren, wasserfreien und hydratisierten Molekeln hat die Partialdruckkurve eine unregelmässige Gestalt, deren vermutliche Ursachen näher erörtert werden.

Um die Partialdrucke bei 18^0 zu erhalten, wurde Luft durch Formaldehydlösungen verschiedener Konzentration geleitet und der entbundene Formaldehyddampf analytisch bestimmt. Sättigung des Luftstromes wurde erzielt durch äusserst langsames Durchleiten und durch Hintereinanderschalten von 6 hohen Flüssigkeitssäulen. Die mit Dampf gesättigte Luft passierte drei Wasserflaschen, welche den zu analysierenden Aldehyd zurück-

hielten. Die Luft wurde zuletzt noch völlig mit Wasserdampf bei 18° gesättigt und der letztere in einem gewogenen $CaCl_2$-Rohr absorbiert. Der Partialdruck des Formaldehyds in der Lösung verhält sich dann zum Dampfdruck des reinen Wassers wie die Molzahl des in die Vorlagen übergeführten CH_2O zur Molzahl des im $CaCl_2$-Rohre gewogenen Wassers. Die Partialdrucke sind bei 18° sehr klein, 0,18—0,40 mm Hg; 1 cbm des bei 18° mit dem Dampf einer 33,8 %igen Formaldehydlösung gesättigten Luftraumes enthält nur 0,66 g CH_2O. H. Barschall.

454. Henry, L. — *„Observations au sujet du composant · Ċ(OH).“* C. R., t. 142, p. 129—136, 1906.

Dans ces observations l'auteur étudie le groupe alcool au point de vue de ses propriétés, particulièrement de l'étherification et l'influence exercée sur ces propriétés par les groupes voisins. Il conclut que les alcools tertiaires et particulièrement leur représentant le plus simple le triméthylcarbinol constituent dans la série organique les corps les plus comt parables aux alcalis caustiques ROH de la chimie minérale, et méritenpar suite de porter le titre d'alcools „par excellence“ avec plus de droits que l'alcool méthylique et ses homologues. C. Marie.

Bücherbesprechungen.

455. Lodge, O. — *„Sur les Électrons; traduit de l'anglais par E. Nugues et J. Péridier; Préface de P. Langevin, Professeur suppléant au Collège de France.“* I. vol. in-16 (19 × 12) de XIII—168 pages, avec 6 fig., 1906, prix 2 fr., 75 c. Paris, Gauthiers-Villars, Editeur.

Ce petit volume contient la traduction de la Conférence de Sir O. Lodge faite à l'Institution of Electrical Engineers le 5 Novembre 1902. Quoique cette conférence date déjà, comme on le voit de quelques années, le talent de vulgarisation de son auteur est tel que sa lecture s'impose à tous ceux qui ne peuvent suivre dans les mémoires originaux les progrès de ces théories nouvelles; celles-ci comportent d'ailleurs des considération mathématiques qui ne sont compréhensibles que pour une minorité de lecteurs et il faut louer sans réserve les savants comme Sir O. Lodge qui prennent la peine de mettre à la portée d'un plus grand nombre les résultats acquis, tant par leurs recherches personnelles que par celles de leurs contemporains. C. Marie.

456. Pfaundler, Leop., Prof. d. Physik an d. Univ. Graz. — *„Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie.“* In vier Bänden. Zehnte umgearbeitete u. vermehrte Aufl., Braunschweig, Vieweg & Sohn. *„Erster Band. Mechanik und Akustik.“* XVII u. 801 S., 1905 und 1906.

Der Tendenz, die den Herausgeber dieses seit Jahren weit verbreiteten und geschätzten Lehrbuchs der Physik bei der Bearbeitung der früheren Auflagen geleitet hat, ist er auch weiter treu geblieben. Dieses Lehrbuch war und ist bestimmt, in erster Linie dem Bedürfnis derjenigen Liebhaber der Physik gerecht zu werden, deren Vorbildung sich auf die Aneignung elementarer mathematischer Kenntnisse beschränkt, und ist bestrebt, unter Bevorzugung der experimentellen Seite dieser Wissenschaft, so weit als möglich in derselben vorzudringen. Das Buch entspricht also vor allem den Bedürfnissen der Naturhistoriker, Mediziner, Pharmazeuten usw., kurz aller jener,

welche die Physik als Hilfswissenschaft studieren, mehr aber noch dürfte es den Lehrern der Physik an unseren mittleren Schulen zu empfehlen sein.

In einer Hinsicht unterscheidet sich jedoch die neue Auflage von den früheren wesentlich. Um eine rasche Aufeinanderfolge des Erscheinens der einzelnen Bände zu ermöglichen, hat der Herausgeber eine Reihe von Mitarbeitern gewonnen. Es wird die Optik von dem schon an der 9. Auflage beteiligten Mitarbeiter Prof. Lummer, die Lehre vom Magnetismus und der Elektrizität von Prof. W. Kaufmann, die Meteorologie von Direktor Prof. J. M. Pernter, die Lehre vom Erdmagnetismus von Dr. A. Nippoldt, die Thermodynamik und Wärmeleitung von Prof. Wassmuth und die Molekularphysik und Verwandtes von Dr. K. Drucker behandelt werden.

Dieser erste Band ist von Prof. Pfaundler selbst bearbeitet worden, wobei aus einem hinterlassenen Manuskript des Staatsrats H. v. Wild die metrologischen Teile benutzt worden sind.

Besonderer empfehlender Worte bedarf es ja bei einem in einer grossen Reihe von Auflage bewährten Buch weiter nicht. Rudolphi.

457. **Dobrosserdov**, D. K. — „*Wěsy i wzwěšiwanie.*" (Die Wage und das Wägen.) 121 S. mit 15 Fig. im Text. Kasan, 1905.

In dieser Schrift schildert der Verf. in anschaulicher Weise die Theorie und die Konstruktion der Wage nebst allen Einzelteilen dieses Instruments, wobei die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiete berücksichtigt werden. Dann gibt er Vorschriften für das Wägen, welche an Zahlenbeispielen erläutert werden. Die für diese Operation gültigen Hauptregeln werden in 16 Punkten zusammengefasst (Katechismus des Wägens). Leider finden wir darunter die Angabe: „Zur Vermeidung der Oxydation und des Rostens der Wage wird im Wagekasten ein Gefäss mit Natronkalk, Kalk oder Chlorkalzium aufgestellt." Der Vorteil dieses Gebrauchs ist zum mindesten zweifelhaft, die Gefahr — besonders bei Anwendung von Chlorkalzium — gross. Centnerszwer.

458. **Bernthsen**, A. — „*Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.*" XX und 637 S., neunte Auflage. Bearbeitet in Gemeinschaft mit E. **Mohr**. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1906. Preis 11 Mk.

Wenn ein Lehrbuch, wie das vorliegende, innerhalb eines Zeitraumes von 18 Jahren die neunte Auflage erlebt, so hat es damit nicht nur seine Existenzberechtigung, sondern auch seine grosse Popularität bewiesen. Die gute Aufnahme, die es in den früheren Jahren in allen Kreisen der Chemiker gefunden hat, ist ihm zweifellos auch diesmal gesichert.

In dieser neuesten Auflage hat der reiche Inhalt des Buches insofern eine Änderung in der Einteilung erfahren, als an Stelle der früheren zwei Hauptklassen nunmehr drei getreten sind. In der ersten Klasse sind die Methanderivate, in der zweiten die isocyklischen und in der dritten die heterocyklischen Verbindungen enthalten. Diese Einteilung ist jedenfalls sehr vorteilhaft, da sie bei der ausserordentlich grossen Anzahl von cyklischen Verbindungen den Überblick besser gestaltet.

Durch [illegible] Literaturangaben, die sich bis auf die neueste Zeit erstrecken, ist auch Gelegenheit zum Studium der hauptsächlichsten Originalarbeiten gegeben, die insbesondere denjenigen sehr willkommen sein werden, der sich bereits mit organischer Chemie etwas vertraut gemacht hat.

Die durch [illegible] Verbesserungen bereicherte Auflage kann [illegible] zum Studium der organischen Chemie bestens empfohlen werden. A. Kuh.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. April 1906. No. 8.

Physik.

459. Borgman, I. I. — *„Izslědovania někotorych russkich cělebnych griazej v otnošenii radioaktivnosti."* (Untersuchung der Radioaktivität einiger russischer Moorbäder.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., 36 (2), p. 183—204, 1904.

460. Borgman, I. I. — *„Radioaktivnosti někotorych russkich cělebnych griazej."* (Radioaktivität einiger russischer Moorbäder.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., 37 (2), p. 63—76, 1905.

Verf. untersuchte 5 Sorten russischer Moorbäder in bezug auf ihre Radioaktivität, und zwar:

1. aus Kujalnitzky liman in Odessa,
2. aus Kemmern in Livland,
3. aus Zakki (Taurisches Gouv.),
4. aus Arensburg (Ostsee) und
5. aus Berdiansk.

Davon erwiesen sich zwei als stark radioaktiv: das Kujalnitzkische und Arensburgsche. Das erste entwickelt beim Erwärmen ein Gas, welches stark radioaktiv ist. Das Kemmernsche Moor ist inaktiv, während bei den zwei übrigen eine sehr schwache Radioaktivität konstatiert werden konnte.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Ein Zylinder aus Zink oder Messing wurde vermittelst einer Batterie aus 50 kleinen Akkumulatoren geladen. Durch die obere Öffnung des Zylinders wurde ein sorgfältig isolierter Draht luftdicht eingeführt. Der Draht war mit einem Elektrometer nach Dolezalek verbunden. Nach der Geschwindigkeit, mit welcher das Potential des Drahtes wächst, wird der Ionisationsgrad der im Zylinder eingeschlossenen Luft gemessen. Zunächst wurde der Ionisationsgrad der reinen Luft bestimmt, dann der zu untersuchende Körper in den Zylinder eingeführt und wieder gemessen.

Bei der Untersuchung der Ionisation der Luft für sich allein wurde in Übereinstimmung mit den Versuchen von McLennan und Burton gefunden, dass diese Eigenschaft von den Dimensionen und dem Material des Zylinders abhängt. Sie fanden, dass

1. die Ionisation der Aussenluft an verschiedenen Tagen wenig verschieden ist;
2. die Ionisation der Zimmerluft an verschiedenen Tageszeiten variiert;
3. die Ionisation der in einem Metallzylinder eingeschlossenen Luft mit der Zeit wächst, bis sie einen Grenzwert erreicht;
4. die Erhöhung der Ionisation von dem Material des zweiten Metallzylinders, welcher den Draht umgibt, abhängt;
5. das Blei, aus welchem der letztgenannte Zylinder angefertigt war, radioaktiv war;
6. die innere Oberfläche des Messingzylinders, in welchem ein radioaktiver Körper längere Zeit lag, selbst induzierte Radioaktivität aufweist;
7. die Stromstärke der ionisierten Luft von den Dimensionen des Zylinders abhängt.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche hat der Verf. die Empfindlichkeit der Methode in folgender Weise vergrössert. Es wurde ein Zylinder angefertigt, dessen Boden von 7,7 cm Durchmesser aus einem massiven Messingblech, dessen Seitenwände aber von einem doppelten dichten Messingnetz von 19 cm Höhe gebildet wurden. Das zu untersuchende Moor wurde auf den Boden und in den zwischen beiden Netzen vorhandenen Zwischenraum geschüttelt, worauf der so beschickte Zylinder in den geladenen Mantel eingesetzt wurde. Auf diese Weise wurde die wirksame Strahlungsfläche erheblich vergrössert.

Die relative Aktivität der untersuchten Moorsorten wird durch folgende Zahlen ausgedrückt:

	Ablenkung des Elektrometers pro 1′	
	sofort	nach 3—4 Tagen
Kaukasisches Moor	9,45	15,15
Kujalnitzky Liman	6,85	10,1
Sacksches Moor	3,9	5,15
Pernauer Moor	3,65	5,0
Arensburger Moor	3,3	5,0
Berdiansker Moor	1,0	0,9

Die Aktivität aller dieser Moorarten ist jedoch schwach. So wurde z. B. gefunden, dass die Radioaktivität der stärksten von ihnen, nämlich des Kaukasischen Moors, noch 100mal schwächer ist, als die Radioaktivität des käuflichen Urans. Das Kemmernsche Moor erwies sich überhaupt inaktiv.

St. Petersburg, Physikal. Institut der Universität.

Centnerszwer.

461. Borgman, I. I. — *„Ionizacija vozducha w zakrytom metalličeskom sosudě i radioaktivnosti někotorych metallow.“* (Ionisation der Luft, welche in einem Metallzylinder eingeschlossen ist und die Radioaktivität einiger Metalle.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., 37 (2), p. 77—100, 1905.

Im Anschluss an die vorher beschriebenen Versuche (siehe Ref. No. 460) hat Verf. die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit (Ionisation) der Luft in Abhängigkeit von der Zeit und von der Form und auch vom Material des Behälters gemessen.

Lässt man durch den Zylinder (aus Messing) ständig Luft streichen, so ist die Ionisation grösser, als wenn der Luftstrom unterbrochen ist. Lässt man die Luft innerhalb einiger Tage im Zylinder, so steigt die Ionisation regelmässig, bis sie nach einigen Tagen einen Grenzwert erreicht. Dieser Grenzwert der Ionisation ist jedoch nicht konstant, sondern verändert sich von Tag zu Tag; er schwankt auch zu verschiedenen Tageszeiten. Ein Minimum der Ionisation lässt sich gewöhnlich gegen 3 Uhr nachmittags beobachten.

Sowohl die Zunahme der Ionisation, wie auch der erreichte „Grenzwert“ schwankt je nach dem Material, aus dem der die Luft aufnehmende Zylinder angefertigt ist. Bei Anwendung von Blei liess sich nach einigen Tagen auf der inneren Fläche eines Messingzylinders, in dem sich der Bleizylinder befand, induzierte Radioaktivität nachweisen.

Die Zunahme der Ionisation bei der Anwendung anderer Metalle kann — nach der Analogie mit dem Verhalten von Blei — gleichfalls einer Emanation zugeschrieben werden. Die Fähigkeit, Emanation auszusenden, kann durch den erreichten Grenzwert der Ionisation der Luft gemessen werden. Man erhält dann für die untersuchten Metalle die folgende Tabelle.

In der ersten Spalte ist der maximale Grenzwert der Ionisation der Luft in dem betr. Metallzylinder angegeben, ausgedrückt in der Ablenkung des Elektrometers pro Minute. Die zweite Spalte gibt die Anzahl der Ionen an, welche pro 1″ in 1 cm³ Luft gebildet werden. Diese Zahlen sind unter der Zugrundelegung der Annahme berechnet, dass die Ladung eines Ions 3.4×10^{-10} elektrostatische Einheiten beträgt.

Material des Zylinders	Maximalwert der Ionisation	Anzahl der Ionen in 1 cm³ Luft
Kupfer (teilweise oxydiert) . . .	2,4	76
Kupfer (elektrolytisch niedergeschlagen)	3,8	120
Aluminium	3,9	123
Messing	4,5	143
Eisen	5,25	166
Zinn	5,4	170
Zink	6,9	218
Blei (No. 2)	23	726
Blei (No. 3)	15,35	485

St. Petersburg, Physikal. Institut der Universität.

Centnerszwer.

462. **Fürstenau,** R. — *„Über einige Entladungserscheinungen in evakuierten Röhren.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 775—778, 1905.

Es werden einige Versuche beschrieben, welche die bekannte Tatsache, dass elektrische Glühlampen oder elektrodenlose, evakuierte Glasröhren beim Reiben oder anderweitigen Hervorrufen elektrischer Kräfte in ihrer Nähe aufleuchten, illustrieren sollen. Werden die Glühlampen nach dem Reiben sich selbst überlassen, so tritt nach mehreren Sekunden der Ruhe plötzlich ein erneutes schwaches „sekundäres“ Leuchten auf, das durch Berühren der Glaswand, d. h. durch Änderung des elektrischen Feldes von aussen, begünstigt wird. A. Becker.

463. **Ewers,** P. — *„Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 781—860, 1905.

Es ist dies eine ausführliche Wiedergabe einer Arbeit, deren Resultate wir schon nach einer kurzen Veröffentlichung in der Physikal. ZS. (Ref. No. 1329, Bd. II des Centralbl.) mitgeteilt haben. A. Becker.

464. **Weinberg,** Boris. — *„Über die innere Reibung des Eises.“* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 81—91, 1905.

Die vom Verf. angewandte Methode ist die der Torsion von Eiszylindern und Eisprismen, die so aus dem Flusseise der Newa hergestellt waren, dass ihre Achse mit der normalen zur Gefrierungsoberfläche, d. h.

mit der optischen Achse zusammenfiel. Das eine Ende dieser Zylinder oder Prismen war an einem vertikalen Brett befestigt, das andere war mit einem Kästchen vereinigt, welches an der Achse einer vertikalen Torsionscheibe angebracht war. Es wurde dann der zeitliche Verlauf der relativen Winkelverschiebung verschiedener zur Achse senkrechter Schichten nach dem Anhängen des Gewichtes an die Torsionsscheibe und nach Aufheben desselben beobachtet, möglichst solange, bis ein stationärer Zustand eingetreten war. Die Resultate seiner Versuche gibt Verf. in folgenden Sätzen an:

1. Der Koëffizient der inneren Reibung des Newaeises für die Verschiebungen senkrecht zur optischen Achse, welche mit einer mittleren Winkelgeschwindigkeit von der Ordnung
$$10^{-8}\,\frac{1}{\mathrm{sec}}$$
hervorgehen, ist von der Ordnung
$$10^{13}\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}\cdot\mathrm{sec}}\ (\text{ca. } 5\cdot 10^{13} \text{ bei } -5^0\ \mathrm{C}).$$
2. Die Temperatur hat einen merklichen Einfluss auf den Koëffizienten der inneren Reibung des Eises, welcher etwa um $1\cdot 10^{13}$, bei einer Erniedrigung der Temperatur um 1^0 zunimmt.
3. Der Torsionsmodul des Newaeises für die Verschiebungen senkrecht zu der optischen Achse ist von der Ordnung
$$10^{9}\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}\cdot\mathrm{sec}^2}\ (\text{ca. } 5\cdot 10^{9} \text{ bei } -1^0\ \mathrm{C}).$$

Rudolf Schmidt.

465. Leduc, A. — „*Sur la densité de la glace.*“ C. R., t. 142, p. 149 à 151, 1906.

L'eau même bouillie retient des gaz de nature inconnue; en opérant avec des précautions spéciales et par congélation successive on peut les faire disparaitre presque complètement. Dans ces conditions on peut admettre a 0^0 que la masse spécifique de la glace est 0,9176.

C. Marie.

466. Morris-Airey and **Spencer.** — „*On the Temperature coefficient of electrical resistivity of Carbon at low temperatures.*“ Memoirs and Proc. of the Manchester Litt. and Phil. Soc., Bd. 49, III, No. X, p. 1—8, 1905.

Die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenstoffs nimmt mit steigender Temperatur zu, während die der Metalle sich umgekehrt verhält. Versuche bei tiefer Temperatur waren bisher nur vereinzelt von Dewar und Fleming (Philosoph. Mag., 1893, 36, 271) angestellt wurden. Die Verff. untersuchten den Widerstand von Kohlefäden aus Edisonlampen, welche bei gewöhnlicher Temperatur bei einer Länge von 10 mm und dem Durchmesser 0,00355 cm einen Widerstand von 1,0000 Ohm zeigten. Die graphisch wiedergegebenen Versuchsresultate, welche zwischen $-197{,}3^0$ und -4^0 60 Beobachtungen umfassen, zeigten, abgesehen von einer geringen Abweichung bei -150^0, deren Grund noch unbekannt ist, eine regelmässige Abnahme des elektrischen Widerstands mit steigender Temperatur. Die Kurve zeigt fast linearen Verlauf. H. Grossmann.

467. Lohberg, P. — „*Selbstgegenfritter (Autoantikohärer).*“ Ann. d. Phys, (4), Bd. 18, p. 850—855, 1905.

Beschreibung der speziellen Anordnung eines sog. nassen Kohärers mit Glycerin, welcher sich selbsttätig „entfrittet“, nebst allgemein gehaltenem Erklärungsversuch. W. Kösters.

468. **Holborn**, L. und **Henning**, F. — „*Über die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes.*“ Ann. d. Physik (4), Bd. 18, p. 739 bis 756, 1905.

Die Verff. haben die spez. Wärme des überhitzten Wasserdampfes zwischen 200 und 800 in einem mit Öl gefüllten Kalorimeter mit der spez. Wärme der Luft verglichen. Das Kalorimeter wurde ständig auf 115^0 gehalten, um Fehler durch Kondensationswärme und Änderung der Wärmekapazität des Kalorimeters durch Kondensat zu vermeiden. Die Temperatur wird mit Widerstandsthermometer und Quecksilberthermometer bestimmt. Die relative Messung der spez. Wärme durch Vergleich mit Luft ist genauer als die absolute. W. Kösters.

469. **Winkelmann**, A. — „*Zu der Abhandlung des Herrn G. N. St. Schmidt: Über den Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium.*“ Ann. d. Phys., Bd. 16, p. 773—783, 1905.

In einer Arbeit vom Jahre 1904 kommt Herr Schmidt zu dem Resultat, dass die durch Palladium diffundierende Wasserstoffmenge annähernd proportional sei dem wirksamen Druck, d. h. der Druckdifferenz auf beiden Seiten der Palladiumwand, wenn diese Differenz zwischen 200 und 300 mm liegt, dass aber eine bedeutende Abweichung eintrete, wenn der wirksame Druck nur 150 mm beträgt. Die lineare Änderung der diffundierten Menge mit dem Druck schliesst Herr Schmidt aus einer graphischen Darstellung, in der auf der x-Achse die Drucke, auf der y-Achse die zur Diffusion von 0,4005 ccm nötigen Zeiten aufgetragen sind. Dabei liegen die Zeitwerte für die Drucke 300, 250 und 200 mm auf einer geraden, während der Wert für 150 mm Druck merklich abseits liegt.

Verf. weist in der vorliegenden Mitteilung auf die Haltlosigkeit der von Herrn Schmidt gegebenen Erklärung seiner Beobachtungen hin und zeigt durch einige einfache Betrachtungen, dass die geometrische Darstellung in der bezeichneten Form nicht auf eine lineare Änderung der diffundierten Menge mit dem Druck hinweist, selbst wenn die Kurven bei den drei höchsten Drucken gerade Linien sind. Es muss vielmehr, wenn die diffundierten 0,4 ccm Gas unter gleichem Druck x stehen, das Produkt aus x und der Zeit eine Konstante darstellen, falls eine lineare Änderung der diffundierten Mengen mit dem Druck bestehen soll. Diese Bedingung wird aber von den Beobachtungswerten des Herrn Schmidt nicht erfüllt. Verf. nimmt deshalb, und auf Grund des Studiums der von Herrn Schmidt benutzten Versuchsanordnung, an, dass die diffundierten 0,4 ccm unter dem Druck (D—x) gestanden haben, wo D der äussere Luftdruck ist. Setzt man hierzu linearen Zusammenhang zwischen diffundierter Menge und Druck voraus, so muss die Bedingung $\frac{x \cdot t}{D-x} =$ konstant erfüllt sein. Dies trifft nun tatsächlich für die Schmidtschen Resultate — und zwar mit guter Annäherung für alle Drucke — zu, so dass man schliessen kann, dass innerhalb des ganzen Druckbereichs der Beobachtungen die diffundierte Menge so nahe proportional der wirksamen Druckdifferenz ist, dass etwaige Abweichungen von der Proportionalität durch Beobachtungsfehler verdeckt werden.

Demgegenüber zeigen ältere Versuche des Verf. mit glühendem Palladium und glühendem Platin sehr merkliche Abweichungen von der Proportionalität mit dem Druck; die diffundierten Gasmengen sind bei abnehmendem Druck grösser, als der Proportionalität entspricht, und es zeigt sich, dass die Annahme einer Dissoziation des Wasserstoffs die Möglichkeit für eine Erklärung dieses Verhaltens gibt. Dass Herr Schmidt nicht ähnlichen Verlauf der Diffusion findet, scheint darin seinen Grund zu haben, dass die Druckänderung bei Herrn Schmidt nur im Verhältnis 1 : 1,33 geschah, während das Verhältnis der vom Verf. benutzten Drucke 5,94 betrug, wo sich der Dissoziationsgrad viel merklicher verändern konnte als im ersten Fall. A. Becker.

470. Winkelmann, A. — *„Über die Diffusion naszierenden Wasserstoffs durch Eisen.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 589—626. 1905.

Um die Diffusion naszierenden Wasserstoffs durch Eisen zu untersuchen, stellt Verf. ein unten geschlossenes Eisenrohr in eine einprozentige wässerige Lösung von Natronlauge, die durch einen hindurchgeleiteten elektrischen Strom elektrolysiert wird. Als Anode dient ein Platinblech, als Kathode die Eisenröhre selbst, so dass sich der Wasserstoff an der äusseren Oberfläche derselben entwickelt und von hier durch die Wandung ins Innere diffundiert. Es wird dann die Menge diffundierten Gases durch die Druckänderung im Innern des oben durch eine umgebogene, in Quecksilber tauchende Glasröhre verschlossenen und vor Beginn des Versuchs evakuierten Rohrs gemessen und ihre Abhängigkeit vom Druck im Rohr, vom äusseren Druck, von der Temperatur des Elektrolyts und von der Stromstärke festgestellt.

Wenn sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand hergestellt hat, so diffundiert pro Zeiteinheit eine konstante Wasserstoffmenge von aussen nach innen. Diese Menge ist jedenfalls innerhalb der benutzten Grenzen 0 und 90 cm Quecksilbersäule vom Druck im Innern des Rohrs unabhängig. Ebenso hat eine Änderung des äusseren Drucks bei sonst unveränderten Bedingungen keinen Einfluss. Aus den Versuchen lässt sich berechnen, dass der wirksame Druck, der das Gas durch das Rohr von aussen nach innen treibt, einen sehr hohen Wert von etwa 58 Atmosphären haben müsse; es steht dies in Einklang mit der Annahme, dass dieser Druck von den bei der elektrolytischen Zersetzung abgeschiedenen gasförmigen Ionen ausgeübt werde, der nach Nernst in der Tat solche Beträge annehmen kann. Dann ist verständlich, dass so kleine Druckänderungen, wie sie in den Versuchen angewandt sind, ohne Einfluss auf das Resultat bleiben müssen, wie auch die von Bellati und Lussana im Jahre 1890 gemachte Beobachtung, wonach eine Diffusion des Wasserstoffs von Atmosphärendruck durch einen Eisenzylinder auch dann noch eintrat, wenn das Gas im Innern desselben einen Gegendruck von 20 Atm. besass, danach nicht weiter verwunderlich ist.

Die Diffusion wächst bei konstanter Stromstärke sehr rasch mit zunehmender Temperatur. Legt man der Abhängigkeit der Diffusion D_t von der Temperatur t die einfache lineare Gleichung

$$D_t = D_0 (1 + \beta t)$$

zugrunde, so erhält β im Mittel den Wert 0,04. Mit zunehmender Stromstärke wächst die Diffusion ebenfalls, aber nicht dieser proportional, sondern merklich langsamer. Die Proportionalität besteht dagegen zwischen diffundierter Gasmenge und der wirksamen Potentialdifferenz, welche den Strom durch den Elektrolyten treibt. A. Becker.

471. Gehrke, E. — „*Über eine Interferenzerscheinung am Stufengitter.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 18, p. 1074—1076, 1905.

Verf. beschreibt eine eigentümliche, beim Michelsonschen Stufengitter zu beobachtende Interferenzerscheinung, welche sich auch zeigt, wenn man einen Spalt, der zur Hälfte mit planparallelem Glas überdeckt ist, Licht fallen lässt und mit dem Fernrohr beobachtet. Eine Erklärung der in einer Photographie dargestellten Beugungsstreifen wird nicht gegeben.

W. Kösters.

Stöchiometrie.

472. Gray, R. W. — „*The Atomic Weight of Nitrogen.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 1601—1620, 1905.

Whereas the „physical" values for the atomic weights of oxygen, hydrogen, carbon, sulphur and chlorine agree very closely with the „chemical" values, nitrogen forms an exception to this agreement, the chemical value for its atomic weight exceeding the physical value by nearly 0.25 per cent.

In order to try and decide between these two values the author has applied both methods to the case of nitric oxide, and has arrived at the following results:

The atomic weight of nitrogen:

1. from the density of nitric oxide corrected by two different methods — 12 results — . . . . = 14,006
2. from the density of nitrogen gas obtained in the gravimetric analyses, corrected as described — 2 results — = 14,008
3. from the gravimetric analysis of nitric oxide — 22 results — . . . . = 14,010

Giving each individual result an equal value the final atomic weight of nitrogen is 14,0085

This agrees very closely indeed with the final value of Gaye and colleagues (Bull. Soc. chim., 33—34, p. 44, 1905), obtained by summarising their results, viz 14,0090
and the author considers, therefore, that the true atomic weight of nitrogen, correct to two places of decimals should be taken as 14,01

The method employed for the gravimetric analysis of nitric oxide was by heating it with pure finely divided nickel.

The nitric oxide was purified by submitting the liquefied gas to a special method of fractional distillation.

E. W. Lewis.

473. Moissan, H. — „*Sur l'ébullition de l'osmium, du ruthénium, du platine, du palladium, de l'iridium et du rhodium.*" C. R., t. 142, p. 189—195, 1906.

Tous ces métaux sont rapidement fondus puis portés à l'ébullition dans le four électrique. On recueille sur le tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide qui se trouve au dessus du creuset des sphérules métalliques, des lames cristallines et le plus souvent un feutrage de très petits cristaux visibles seulement au microscope. Tous ces métaux liquides dissolvent du carbone qu'ils abandonnent par le refroidissement sous forme de graphite. Le plus difficile à distiller de tous est l'osmium. Le palladium qui est plus facilement fusible que le platine ne paraît pas plus volatil que le platine ou le rhodium.

Le Tableau suivant résume les expériences comparables de ces recherches:

	Poids g.	Temps m.	Ampères	Volts	Métal distillé g.
Osmium	150	5	700	110	29
Ruthénium	150	5	500	110	10
Platine	150	5	500	110	12
Palladium	150	5	500	110	9,6
Iridium	150	5	500	110	9
Rhodium	150	5	500	110	10,2

C. Marie.

474. Blackman, P. — *„New Method of determining Molecular Weights."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1474—1480, 1905.

The method described is based upon the same principle as that applied by Barger in his microscopic method (cf. Trans. Chem. Soc., 85, p. 286, 1904; This Review, vol. II, No. 223), viz. that isotonic solutions of different substances in the same solvent have equal vapour pressures. The apparatus used consists of two graduated test-tubes, containing the solutions of the substances whose molecular weights are to be compared, joined by a T-piece having a bulb in each limb of the U-piece; the T-piece is open at all three ends. The test-tubes are immersed in a suitable bath, and the solutions gently boiled. The volumes of liquid in the two tubes are noted from time to time and the molecular weight calculated from the formula

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{w_1}{w_2} \cdot \frac{v_2}{v_1}$$

where w_1, w_2 are the respective weights of the substances of molecular weights m_1, m_2, dissolved in the solvent of volumes v_1, v_2, after equilibrium is reached. By using equal weights of the two substances the equation becomes simplified to

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2}{v_1}.$$

By adopting a few simple precautions the method may be made to yield good results in a short time. The following are some results obtained by the author:

Substance	Comparison substance	M.W. found	M.W. calc.
Quinol	β-Naphthol	106,2	110,0
„	Phenol	118,1	110,0
p-Toluidine	α-Naphthylamine	107,2	107,0
p-Nitrotoluene	m-Dinitrobenzene	138,8	137,0
Hydrazobenzene	β-Naphthylamine	180,1	184,0
p-Dibromobenzene	Iodoform	236,6	235,9

E. W. Lewis.

475. Aten, A. H. W. — *„Bemerkungen über die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Äthylazetat und Azeton.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 121 bis 123, 1905.

Verf. bestimmte die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Azeton und Äthylazetat (vgl. Etard, Ann. Chim. et Phys. (7), 2, p. 503, 1894), weil sich hier vielleicht ein Beispiel des in einer früheren Abhandlung (ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 492) vorhergesehenen Falles — dass nämlich die Löslichkeitskurve sich asymtotisch der Zusammensetzung einer Verbindung nähert, ohne dass sich die Verbindung abscheidet — vorfand.

Es ergab sich, dass eine Verbindung von $HgCl_2$ mit Azeton besteht. $HgCl_2CH_3COCH_3$, welche einen Übergangspunkt bei 13° besitzt, und in der Flüssigkeit sehr stark dissoziiert sein wird. Die Verhältnisse waren aber weniger einfach als vermutet wurde, so dass die erwartete Erscheinung nicht festgestellt werden konnte. Autoreferat.

476. Robertson, W. — *„Solubility as a Measure of the Change undergone by Isodynamic Hydrazones: 1. Camphorquinonephenylhydrazone, 2. Acetaldehydephenylhydrazone.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1298 to 1302, 1905.

The method employed by Lowry and Robertson in the cases of nitrocamphor and its β- and π-bromo-derivatives (Trans. Chem. Soc., 85, p. 1541, 1904), and by Lowry in the cases of glucose and galactose (ibid., p. 1551), has been applied to the study of the changes undergone by the two hydrazones named.

In the case of Camphorquinonephenylhydrazone the ratio of initial to final solubility is 89 : 100, this ratio being confirmed by observation of the change in rotatory power of a solution, which gave a ratio of 90,8 : 100 for the change in solubility. The equilibrium solution of the hydrazone therefore contains about 90 per cent. of the relatively stable form of the hydrazone. The isomeric change is facilitated by alkali.

In the case of Acetaldehydephenylhydrazone the α- and β-forms are present in the equilibrium-solution in the proportion of about 1 : 10. Small quantities of alkali appear to have no effect upon the rate of change in this case. E. W. Lewis.

477. Kremann, R. — *„Über binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen und Amiden. I.“* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIb. Sitzung vom 21. Dez. 1905.

Durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen zeigt der Verf., dass sowohl die drei isomeren Kresole mit Anilin als auch Phenol mit p- oder o-Toluidin, m-Xylidin und β-Naphtylamin in äquimolekularem Verhältnis additionelle Verbindungen geben. Auch Dimethylanilin scheint mit Phenol eine derartige Verbindung zu geben. Es dürfte also eine ganz allgemeine Eigenschaft der Amide sein, wie mit Nitrosodimethylanilin auch mit Phenolen zu Verbindungen zusammenzutreten. Autoreferat.

478. Korte, R. F. — *„Solid Solutions.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1503 to 1515, 1905.

The author's results do not tend to confirm the belief of Schneider (ZS. f. physikal. Chem., 10, p. 425, 1892) that the iron precipitated with barium sulphate from solutions containing a ferric salt, is present in solid solution. The amount of iron carried down does not increase in weight

beyond about 1,3 per cent., however much of the ferric salt be present. The precipitate loses in weight on ignition, implying the decomposition of an iron sulphate.

In the precipitation of lime as oxalate in presence of magnesium salts, the magnesium oxalate precipitated with the calcium oxalate is in solid solution, although it cannot be removed by washing. When the proportion of MgO to CaO exceeds 36 MgO to 5 CaO a sudden rise in the proportion of magnesium to calcium takes place, from about 4,7 to 13,7 per cent.

Ferric hydroxide precipitated by ammonia in presence of a manganous salt becomes saturated with manganese when, in the solution,

$$Fe_2O_3 : MnO = 5 : 1.$$

The amount of manganese held by the precipitate, for this and for higher concentrations of MnO in the solution, is 2 per cent. Small amounts of manganese are absorbed by the iron to the extent of about 95 per cent. Solution of the precipitate and subsequent re-precipitation effects, therefore, little change in composition.

Nickelous oxide forms a solid solution with ferric hydroxide, saturated when, in the solution,

$$Fe_2O_3 : NiO = 5,9 : 1.$$

The carrying down of metallic salts by aluminium hydroxide shows no regularities and is probably a purely mechanical inclusion.

E. W. Lewis.

479. Wallerant, F. — *„Sur les solutions solides."* C. R., t. 142, p. 100 à 101, 1906.

L'étude des mélanges fondus d'azotate de potasse et d'azotate d'ammonium, d'azotate de potassium et d'azotate de césium permet de constater que dans les mélanges isomorphes comme dans les solutions, les deux phénomènes de la diffusion et de la cristallisation peuvent se produire. Il ne faudrait par cependant se hâter de conclure à l'analogie des solutions et des cristaux mixtes car l'expérience montre que c'est justement au moment ou disparaît la structure de l'édifice cristallin que l'on constate les caractères communs à l'état solide et à l'état liquide.

C. Marie.

480. Lecoq de Boisbaudran, M. — *„Sur l'origine de la notion des solutions solides."* C. R., t. 142, p. 195—196, 1906.

L'auteur rappelle qu'il a longtemps avant van't Hoff employé cette expression pour caractériser l'analogie entre l'isomorphisme et l'état de solution (C. R. du 27 août 1866). C. Marie.

481. Chaudier, T. — *„Sur la polarisation elliptique produite par les liqueurs mixtes."* C. R., t. 142, p. 201—203, 1906.

L'auteur à observé (C. R., t. 137, p. 248, 1903) que certaines substances cristallisées disséminées sous forme de particules très petites dans des liquides mauvais conducteurs constituaient des liqueurs mixtes qui, placées dans un champ électrique uniforme, polarisaient elliptiquement la lumière.

Les expériences ont été effectuées sur des liqueurs mixtes composées de 0,3 gr d'acide borique et de 50 cm³ de divers liquides (sulfure de carbone, benzine, éther, etc.); des résultats obtenus on déduit les conclusions suivantes:

Les mêmes liqueurs mixtes, placées dans un champ électrique ou magnétique uniforme polarisent elliptiquement la lumière et dans les mêmes proportions; les effets de la pesanteur sont analogues mais beaucoup plus faibles et ne peuvent être déterminés que qualitativement.

L'action commune des champs étudiés semble donc être une action directrice, et l'orientation des particules solides est due à leur structure cristalline et à leur forme. C. Marie.

482. Patterson, T. S. — „*Über eine vermeintliche Beziehung zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen in Lösungen.*" Chem. Ber., Bd. 38, p. 4090—4101, 1905.

Der Verf. betont gegenüber einer Schlussfolgerung Waldens aus einem reichen Zahlenmaterial (Chem. Ber., Bd. 38, p. 345; cf. Ref. No. 1597, Bd. II), nach der ein Zusammenhang zwischen der osmotisch ermittelten Molekulargrösse des gelösten aktiven Körpers und seiner Drehungsgrösse in dem betreffenden Solvens bestehe, dass dies seiner Ansicht nach nicht der Fall sei. R. Kremann.

483. Haller, A. et March, F. — „*Sur les pouvoirs rotatoires des hexahydrobenzylidène et oenanthylidènecamphres et de leurs dérivés saturés correspondants, comparés aux mêmes pouvoirs des benzylidène et benzylcamphres.*" C. R., t. 142, p. 316—320, 1906.

Benzylidènecamphre

$$C_8H_{14}\begin{cases} C = CHC\begin{matrix} CH\ CH \\ \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown \\ \\ CH\ CH \end{matrix}\!\!>CH \\ CO \end{cases}$$

$[\alpha]_D = + 425^0\ 11'$.

Hexahydrobenzylidènecamphre

$$C_8H_{14}\begin{cases} C = CH - CH\begin{matrix} CH_2\ CH_2 \\ \\ CH_2\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2 \\ CO \end{cases}$$

$[\alpha]_D = + 131^0\ 39'$.

Oenanthylidènecamphre

$$C_8H_{14}\begin{cases} C = CH(CH_2)_5CH_3 \\ CO \end{cases}$$

$[\alpha]_D = + 136^0\ 40'$.

Benzylcamphre

$$C_8H_{14}\begin{cases} CH - CH_2 - C\begin{matrix} CH\ CH \\ \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown \\ \\ CH\ CH \end{matrix}\!\!>CH \\ CO \end{cases}$$

$[\alpha]_D = + 144^0\ 00'$.

Hexahydrobenzylcamphre

$$C_8H_{14}\begin{cases} CO \\ CH - CH_2 - CH\begin{matrix} CH_2\ CH_2 \\ \\ CH_2\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH_2 \end{cases}$$

$[\alpha]_D = + 55^0\ 07'$.

Oenanthyl ou hephylcamphre

$$C_8H_{14}\begin{cases} CO \\ | \\ CH(CH_2)_5CH_3 \end{cases}$$

$$[\alpha]_D = + 51^0\ 13'.$$

De ces chiffres (obtenus à 15^0 en solution alcoolique) on peut conclure:

1. que les pouvoirs rotatoires spécifiques des nouveaux composés sont de beaucoup inférieurs à ceux des combinaisons benzèniques correspondantes;
2. que la rotation des dérivés alcoylés saturés reste inférieure à celle des dérivés saturés correspondants;
3. que la nature des chaines latérales saturées C_6H_{11}, C_6H_{13} qu'elle soit cyclique on aliphatique ne semble pas modifier sensiblement le pouvoir rotatoire dans les deux séries respectives.

Il faut en conclure en outre que dans le benzylidènecamphre et dans ses analogues, comme dans le benzylcamphres, c'est le caractère non saturé du noyau benzénique qui exerce son action sur l'élévation du pouvoir rotatoire de la molécule asymétrique à laquelle ce noyau est fixé.

C. Marie.

484. Holty, J. G. — *„Solubility and Specific Rotatory Power of Carbohydrates and Certain Organic Acids and Bases in Pyridine and Other Solvents."* Jour. Phys. Chem., 9, p. 764 etc., 1905.

By dissolving cane sugar in pyridine, a 6,45 % solution can be obtained whose specific rotatory power is

$$[\alpha]_D^{26} = 82,97.$$

The rotatory power decreases with increase of concentration, and these values are higher than those for the same % strength aqueous solutions. Milk sugar is less soluble in pyridine than cane sugar. A saturated solution yields only 2,18 % milk sugar at 26^0. The rotatory power of this solution gives

$$[\alpha]_D^{26} = 42,57,$$

the values decreasing with increase of concentration. A 2,18 % aqueous solution gives considerably higher values which increase with concentration. Grape sugar dissolves more readily in pyridine than cane sugar, yielding a 7,02 % solution. The rotatory power of this solution is

$$[\alpha]_D^{26} = 75,62$$

while the corresponding aq. sol. gives

$$[\alpha]_D^{26} = 52,42.$$

Grape sugar is more soluble in H_2O than laevulose, but to a less extent in pyridine. 18,49 % represents an almost saturated solution at 26^0. Different % strength solutions show a decrease in rotation with increase of concentration. The aq. solutions of laevulose show higher laevo-rotation. A 18,49 % pyridine sol. gives the following value

$$-[\alpha]_D^{26} = -45,44;$$

the same strength aq. sol. gives

$$[\alpha]_D^{26} = -88.51.$$

The galactose used yielded a 5,45 % solution with pyridine. The rotatory power of this sol. is

$$[\alpha]_D^{26} = 68,49;$$

in aq. sol.

$$[\alpha]_D^{26} = 65,06.$$

Mannite is optically inactive in an aq. sol., and yields only a 0,47 % sol. with pyridine whose specific rotatory power is

$$[\alpha]_D^{26} = -21,71.$$

Erythrite is very soluble in pyridine, but is optically inactive. Starch, some of the dextrines and asparagine are practically insoluble in pyridine. Strychnine is only sparingly soluble, yielding a 1,23 % sol. at room temperature, and the rotatory power is

$$[\alpha]_D^{26} = -195,53.$$

Malic acid dissolves readily in H_2O and in pyridine. Two solutions, corresponding to 7,62 and 14,62 % malic acid respectively, gave the following values:

$$-[\alpha]_D^{26} = -26,92 \text{ and } -50,06;$$

in H_2O

$$[\alpha]_D^{26} = -2,07 \text{ and } -1,81.$$

Tartaric acid is less soluble in pyridine than malic acid and its rotatory power lower. Di-n-propyl tartrate dissolves in pyridine in all proportions and the rotatory power increases with increased dilution until a point is reached when the solution contains only one half % propyl tartrate.

The concentration of cane sugar in pyridine does not vary with the size of the sugar particles used, as was verified by a series of experiments conducted in connection with the above work. The author.

485. Cotton, A. et **Mouton,** H. — „*Nouvelles propriétés magneto-optiques des solutions colloïdales d'hydroxyde de fer.*" C. R., t. 142. p. 203 à 205, 1906.

Certaines solutions colloïdales d'hydroxyde de fer placées dans un champ magnétique et traversées par un faisceau lumineux parallèle au champ présentent un pouvoir rotatoire magnétique négatif, accompagné d'un dichroïsme circulaire magnétique. La loi de Verdet (proportionnalité des rotations au champ magnétique) ne s'applique pas à ces liquides. En ajoutant un peu de gélatine à un tel liquide à biréfringence positive, et en le laissant se prendre en gelée en même temps qu'on le soumet au champ magnétique d'un électro aimant, on constate que la cuve qui le contient une fois soustraite à l'action du champ, agit encore sur la lumière polarisée: la rotation même après plusieurs jours ne diminue que peu.

Ces faits permettent de préciser l'explication des phénomènes de biréfringence observés normalement au champ; certains d'entre eux montrent en particulier que les particules ont une forme allongée et peuvent, dans certains cas, acquérir une aimantation permanente. C. Marie.

Chemische Mechanik.

486. Aten, A. H. W. — „*Die Schmelz- und Entmischungserscheinungen beim System Methyljodid-Pyridin.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 124—128. 1905.

Ein eigentümlicher Fall von Nichtmischbarkeit einer Verbindung mit ihren Komponenten wurde am System Methyljodid-Pyridin beobachtet.

Öfters ist der Fall umgekehrt, dass die Komponenten sich nicht miteinander, wohl aber mit ihrer Verbindung mischen, wie z. B. Essigsäureanhydrid und Wasser.

Beim Zusammenbringen von CH_3I und CbH_5N mischen dieselben sich anfangs. Nach kurzer Zeit tritt aber Gelbfärbung ein, während sich unter starker Wärmeentwickelung die Verbindung $CH_3I \cdot CbH_5N$ abscheidet. Diese Verbindung bildet sowohl mit Methyljodid als mit Pyridin bei höherer Temperatur zwei Schichten.

Das Entmischungsgebiet der Verbindung mit CH_3I ist sehr ausgedehnt, die Entmischungskurve hat weder ein Maximum noch ein Minimum.

Die Entmischungskurve der Verbindung mit Pyridin hat eine minimale Entmischungstemperatur, und zwar so, dass die Entmischungskurve die Schmelzkurve schneidet. Das Minimum liegt also im metastabilen Gebiet der Lösungen. Es besteht noch eine leichter schmelzende Modifikation der Verbindung, deren Schmelzkurve nicht von der Entmischungskurve geschnitten wird.

Diese Kurve hat nur zum Teil bestimmt werden können.

Autoreferat.

487. **Hunter,** M. A. — *„Über die Zerfallgeschwindigkeit des Stickoxyduls.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 441—448, 1905.

Verf. untersucht die Zerfallgeschwindigkeit des Stickoxyduls bei drei Temperaturen (313°, 805°, 895°) durch elektrische Erhitzung des Gases im Porzellanrohr und Bestimmung der Dichteänderung in der Zeit vermittelst einer von Nernst für derartige Messungen konstruierte Zeigerwage. Die Ermittelung der Konstanten ergibt, dass es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt, die also durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

bestimmt ist. Der Einfluss von Feuchtigkeit ist unbedeutend. Durch Einsetzen der erhaltenen Zahlen für die drei Konstanten in die van't Hoffsche Gleichung für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird ein gut übereinstimmender Wert für A gefunden.

In einem Anhang wird über Versuche zur Bestimmung der oxydierenden Wirkung des N_2O durch Messung der Kette: Stickoxydul-Wasserstoff an Pt-Elektroden berichtet. Es zeigte sich, dass diese durch N_2O nicht polarisiert werden, doch lässt sich das Oxydationspotential auf ca. 0,39 Volt oberhalb des Sauerstoffs schätzen.

A. Geiger.

488. **Sammet,** V. — *„Die Gleichgewichte $6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO'_3 \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ und $6\,H^{\cdot} + 5\,Br' + BrO_3' \rightleftarrows 3\,Br_2 + 3\,H_2O$ chemisch und elektromotorisch bestimmt.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 641 bis 691, 1905.

1. Das Gleichgewicht $6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO_3' \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ liegt in sauren Lösungen bei analytisch nicht nachweisbaren Konzentrationen von Jodat, resp. Jodion, d. h. praktisch auf der rechten, in alkalischen auf der linken, durch Verwendung einer Lösung, die gleichzeitig mit Borsäure und Natriumborat gesättigt ist, gelangt man zu messbarer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration. Das obige Gleichgewicht stellt sich bei analytisch messbaren Konzentrationen von JO_3', J' und J_2 ein, doch kann die Gleichgewichtskonstante nicht bestimmt werden, da nebenbei noch andere Gleichgewichte zur Geltung kommen.

2. Bei Verwendung von AgJ als Bodenkörper bleibt Jodionenkonzentration so klein, dass die anderen Konzentrationen sich leicht bestimmen lassen. Es wird gefunden:

$$K_{25^\circ} = \frac{(H^\cdot)^6 (JO_3') (J')^5}{(J_2)^3} = 2{,}8\,(\pm\,0{,}3) \cdot 10^{-47}$$

$$K_{60^\circ} = \qquad 5{,}2\,(\pm\,0{,}3) \cdot 10^{-42}$$

3. Die E. M. K. der Kette $Pt\,(JO_3', H^\cdot, J_2) - (J_2 - J')\,Pt$ bei 25°, eine Kette, in der Oxydation von Jodion durch Jodat zu Jod stattfindet, ergab 0,549 Volt. Hieraus lässt sich die Gleichgewichtskonstante berechnen:

$$K_{25^\circ} = 3{,}0\,(\pm\,1{,}2) \cdot 10^{-47}.$$

4. Die Konstante des Gleichgewichtes

$$6\,H^\cdot + BrO_3' + 5\,Br' \rightleftarrows + 3\,Br_2 + H_2O$$

konnte chemisch nicht ermittelt werden. Es wurde die E. M. K. der Kette

$$Pt\,(H^\cdot, BrO_3', Br_2) - (Br_2 - Br')$$

gemessen und aus dieser Messung, die ebenso wie obige ausgeführt wurde, durch Messung der Einzelpotentiale gegen die Kalomelnormelektrode die Gleichgewichtskonstante

$$K_{25^\circ} = \frac{(H^\cdot)^6\,(BrO_3') \cdot (Br')^5}{(Br_2)^3} = 7{,}3\,(\pm\,2{,}1) \cdot 10^{-34}$$

bestimmt

Schliesslich werden die erhaltenen Konstanten mit denen von Sand für die entsprechenden Chlorverbindungen gemessenen zusammengestellt und ein befriedigender Gang durch die drei Elemente konstatiert.

A. Geiger.

489. Ščerbakow, M. A. — *„Izslědowanije iodistago swinca w jego otnošenijach k wodě i kislorodu.“* (Untersuchung des Bleijodids in seiner Beziehung zum Wasser und Sauerstoff.) Žurn. russ. fiz.-chim. obšč., 37, p. 682—699, 1905.

Die Verfasser der elektrochemischen Untersuchungen über Halogenverbindungen der schweren Metalle arbeiteten bis jetzt mit nicht ganz reinen Stoffen. Das war die Ursache der seltsamen und unsicheren Ergebnisse über die Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids.

PbJ_2 zerfällt teilweise in Wasserlösung hydrolytisch, was eine Beimischung des Bleijodoxydhydrats (PbJOH) veranlasst. Beim Umkristallisieren erhält man nur die erste Fraktion rein. Bei den folgenden Ausscheidungen wird die Mutterlauge mit PbJOH gesättigt, welcher Stoff dann mit dem Bleijodid zusammen ausfällt. Die mikroskopische Untersuchung dieses Gemenges zeigt neben PbJ_2 auch kristallinische Bildungen anderer Form (Prismen). Da die Farbe dieser Kristalle der des Bleijodids sehr ähnlich ist, so war die Gegenwart der Beimischung von PbJOH unbemerkbar. Beim Luftzutritt schmilzt PbJ_2 bei der Einwirkung von O, der sofort eine entsprechende Menge Jods verdrängt. Wahrscheinlich hat diese Reaktion eine Grenze. In der Gegenwart von Pb absorbiert das geschmolzene Bleijodid den Sauerstoff noch mehr. Es war ein unglückliches Verfahren, dass einige Elektrochemiker PbJ_2 über metallischem Pb schmolzen, da der Gehalt des so beigemischten Pb_2OJ_2 bis 30 % steigen kann. Daraus lassen sich die elektrochemischen Anomalien des Bleijodids erklären.

Im Wasserdampfstrom zersetzt sich das geschmolzene Bleijodid unter HJ-Entwickelung. Im CO_2-Strome ist PbJ_2 beständig und kann nach dieser Methode sublimiert resp. rein dargestellt sein.

Der Verf. untersuchte auch die analytische Seite der Frage und arbeitete ein Verfahren der sicheren J- und Pb-Bestimmung in PbJ_2, sowie auch in seinen im Wasser unlöslichen Mischungen mit PbJOH aus.

D. K. Dobroserdov.

490. Bogorodskij, A. J. — *„Zamětka po powodu izslědowanija ïodistago swinca w jego otnošenijoch k wodě i kislorodu."* (Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn M. Ščerbakow.) Žurn. russ. fiz.-chim. obšč., 37, p. 699, 1905.

In dieser Abhandlung gibt der Verf. den Grundriss einer neuen Theorie der Lösungen hauptsächlich auf Grund der Erscheinungen bei der Bildung unlöslicher basischer Salze durch Wasserwirkung.

Er stellt sich die Erscheinung des Auflösens als eine Depolymerisation vor, welche durch chemische Einwirkung der einfachen Molekeln des Lösungsmittels auf die des gelösten Stoffes auftritt.

Nach dem Verf. ist die hydrolytische Zersetzung hauptsächlich durch Polymerisationskraft beeinflusst, welche Kraft man sich wie eine Verwandtschaft der einfachen homogenen Molekeln des gegebenen Körpers zueinander vorstellen kann. Nach dieser Anschauung sind alle chemisch homogenen Stoffe als Verbindungen mit sich selbst anzusehen.

Das Auflösen ist keine vollständige hydrolytische Zerlegung und findet nur bei bestimmten Verhältnissen der sechs Kräfte oder Verwandtschaften statt, deren Wirkung durch verschiedene Bedingungen (die Temperatur etc.) regulierbar ist. Wenn die Gesamtwirkung dieser Kräfte die Ausfällung des einen der Produkte der Hydrolyse durch seine Polymerisation nicht verursacht, so stellt die Lösung in Beziehung zu gewöhnlichen analytischen Reaktionen nichts besonderes vor.

Physikalische Agentien entdecken dennoch in der zum Teil hydrolysierten Molekel die Gegenwart zweier Wirkungszentra.

Zum Schluss stellt der Verf. diese Tatsachen und Hypothesen mit einigen Bemerkungen von D. Mendelejev zusammen.

D. K. Dobroserdov.

491. Flawickij, F. M. — *„Zakony wzaïmodeistwija twěrdych weščestw w cholodilnych smesiach i ewtektičeskich splawach."* (Gesetze der Gegenwirkung der festen Stoffe in Kältemischungen und in eutektischen Legierungen.) Protok. russ. fiz.-chim. obšč., 1905, p. 73—76.

Wir drücken die Zusammensetzung der Kryohydrate und eutektischen Legierungen zweier Stoffe mit den Molekulargewichten M_0 und M_1 durch folgende Formeln aus:

$$M_1 + n_0M_0 \text{ (I)}, \quad M_0 + n_1M_1 \text{ (II)},$$

wo n_0 und n_1 die Zahlen der Molekeln sind; die beobachteten Erniedrigungen der Schmelzpunkte bezeichnen wir mit T_0 (für den Stoff mit M_0) und T_1 (mit M_1).

Dann ergibt sich die Molekularerniedrigung für Wasser von Essigsäure nach Raoult berechnet

$$-\frac{n_0 M_0 T_0}{100} = 11.35,$$

für Essigsäure vom Wasser

$$-\frac{n_1 M_1 T_1}{100} = 11.23.$$

Diese Gleichheit der Molekularerniedrigungen des Wassers und der Essigsäure in ihrem Kryohydrate zeigte der Verf. schon im Jahre 1896 (Journ. russ. phys.-chem. Ges., 28, p. 425). Das ist nur ein Beispiel des allgemeinen Gesetzes, welches man am einfachsten in dem Falle ausdrücken kann, wenn die Grössen der Molekularerniedrigung der Lösungen auf gleiche Gewichtsteile, d. h. auf 50gewichtsprozentige Lösungen, bezogen werden. In genanntem Falle kann man die Gleichheit der Molekularerniedrigungen durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$n_0 M_0 T_0 = n_1 M_1 T_1 \quad \text{(III)};$$

diese Gleichung ist ein allgemeiner Ausdruck des Gesetzes gleicher Molekularerniedrigungen.

Diesem Gesetze folgen Kryohydrate, Metall- und Salzlegierungen etc. (im ganzen 11 Fälle), und in diesen Fällen ist die Gleichung (III) mit allen Folgen anwendbar. Da

$$n_1 = \frac{1}{n_0},$$

erhält man aus Gleichung III

$$n_0^2 M_0 T_0 = M_1 T_1 \quad \text{(IV)},$$

und aus der letzten

$$n_0 = \sqrt{\frac{M_1 T_1}{M_0 T_0}} \quad \text{(V)}.$$

Nach dieser Formel kann man n_0 berechnen, wenn die Molekulargewichte M_0 und M_1 und Molekularerniedrigungen T_0 und T_1 bekannt sind.

Bezeichnet man

$$T_1 - T_0 = \pm D,$$

so erhält man aus Gleichung IV

$$T_0 = \frac{\pm D}{\frac{n_0 M_0}{M_1} - 1} \quad \text{(VI)},$$

$$T_1 = T_0 \pm D = \frac{\pm D}{1 - \frac{M_1}{n_0^2 M_0}} \quad \text{(VII)}$$

und

$$\pm D = T_0 \left(\frac{n_0 M_0}{M_1} - 1\right) = T_1 \left(-1 \frac{M_1}{n_0^2 M_0}\right) \quad \text{(VIII)}.$$

Nach diesen Formeln kann man T_0 durch D und umgekehrt berechnen, wenn n_0, M_0 und M_1 bekannt sind.

Das Gesetz der gleichen Molekularerniedrigungen kann man sich in keinem Falle als eine Folge dessen vorstellen, dass die Molekeln der festen Stoffe denen der gasförmigen identisch sind. Bei zweifelloser Polymerie der Molekeln der festen Stoffe (M)p und (M_1)q können die Gleichungen III und IV nur unter der Bedingung $p = q$ stattfinden, d. h. wenn der Polymerisationsgrad der Molekeln beider Stoffe gleich ist. Dann ist

$$\frac{n_0^2 (M_0)p T_0}{(M_1)p T_1} = \frac{n_0^2 p M_0 T_0}{p M_1 T_1} = \frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1 T_1} = 1;$$

wenn aber p und q verschieden sind, erhält man

$$\frac{n_0^2 M_0 T_0}{M_1 T_1} = \frac{p}{q},$$

d. h. das Verhältnis der Polymerisationsgrade der Molekeln. Aus diesem kann man die einfachsten ganzen Zahlen des Polymerisationsgrades

berechnen, welche Zahlen der Gleichung, die das **Gesetz der multiplen Molekularerniedrigungen** ausdrückt, genügen müssen:

$$n_0^2(M)pT_0 = (M)qT_1 \quad (IX)$$

und zugleich auch allen Gleichungen, welche die Folgen dessen sind:

$$T_0 = \frac{\pm D}{\frac{n_0(M_0)p}{(M_1)q} - 1} \quad (X)$$

und

$$\pm D = T_0\left(\frac{n_0^2(M_0)p}{(M_1)q} - 1\right) \quad (XI).$$

Weiter gibt der Verf. eine ganze Reihe der Kryohydrate und eutektischer Legierungen, wo man die Verhältnisse 1 : 2, 2 : 3, 3 : 4, 2 : 5, 1 : 5 konstatieren kann, z. B.

$(KNO_3)_2 : TlNO_3$, $(Pb)_3 : (Sn)_2$, $H_2O : (LiNO_3 \cdot 2H_2O)_5$ etc.

Nach der Feststellung beider Gesetze der gleichen und multiplen Molekularerniedrigungen entsteht noch die Frage, ob sich der Polymerisationsgrad, welcher in der Beziehung zu einem Stoffe festgestellt ist, beim Übergange zu dem anderen verändert oder konstant bleibt.

Die Lösung dieser Frage gibt die Möglichkeit, ein drittes Gesetz — **die Gleichwertigkeit der Molekularerniedrigungen** — zu finden.

Bezeichnen wir die Gleichwertigkeit mit dem Zeichen $\sim$, so haben wir:

$$(H_2O)_p \sim (C_2H_4O_2)_p \text{ und } (H_2O)_p \sim (C_3H_8O_3).$$

In der Tat zeigen die experimentellen Ergebnisse:

$$(C_2H_4O_2)_p \sim (C_3H_8O_3)_p.$$

Weiter wurde gefunden

$$(C_2H_4Br_2)_p \sim (C_2H_4O_2)_{2p} \text{ und } (C_2H_4Br_2)_p \sim (C_6H_6)_{2p},$$

indem direkte Bestimmung die Gleichheit der Molekularerniedrigungen:

$$(C_2H_4O_2)_{2p} \sim (C_6H_6)_{2p}$$

zeigt.

Jetzt geht der Verf. zur Gleichwertigkeit der multiplen Molekularerniedrigungen über.

$$(KNO_3)_2 \sim TlNO_3 \text{ und } (KNO_3)_4 \sim (AgNO_3)_3,$$

daraus

$$(KNO_3)_4 \sim (TlNO_3)_2 \sim (AgNO_3)_{3p}.$$

Solches Verhältnis des Polymerisationsgrades beider letzten Salze ergibt sich wirklich aus experimentellen Ergebnissen für ihr Doppelsalz.

Bei der Zusammenstellung

$$(Sn)_2 \sim (Pb)_3 \text{ und } Pb \sim (PbMg_2)_5 \sim (Mg)_5$$

findet man auch

$$(Sn)_2 \sim (Pb)_2 \sim (Mg)_{15}.$$

Ebenfalls:

$$(Sn)_2 \sim (Tl)_4 \text{ und } (Hg)_2 \sim (TlHg_2)_{15} \sim (Tl)_{15},$$

infolgedessen

	$(Hg)_2$	$\sim (Sn)_{11}$	$\sim (Tl)_{15}$	$\sim (Mg)_{84}$
Smpt.	-39^0	$231{,}5^0$	$301{,}7^0$	$650{,}9^0$.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass je grösser der Polymerisationsgrad der Molekeln, desto höher ihr Schmelzpunkt ist.

In dieser Weise kann man mit Hilfe der Legierungen der Metalle miteinander, sowie auch ihrer Verbindungen mit Nichtmetallen die relativen Exponenten des Polymerisationsgrades der Molekeln oder der gleichwertigen Molekularerniedrigungen des Schmelzpunktes bestimmen.

D. K. Dobroserdov.

492. Flawickij, F. M. — *„Chimičeskaja teorija wzaïmoděistwija twërdych weščestw w cholodilnych směsijach i evtektičeskich splawach.“* (Chemische Theorie der Einwirkung der festen Stoffe in Kältemischungen und in eutektischen Legierungen). Prot. russ. fiz.-chim. obšč., p. 76, 1905.

Vor neun Jahren (Journ. russ. phys.-chem. Ges., 28, p. 426, 1896) wurde in einer Abhandlung „Über die Natur der Kryohydrate etc.“ vom Verf. gezeigt, dass die Prozesse in den Kältemischungen durch Wählbarkeit und Veränderung der Eigenschaften der reagierenden Stoffe charakterisiert werden, was man bei rein chemischen Vorgängen mit Bildung flüssiger Produkte beobachten kann.

Ausserdem war festgestellt, dass die Erscheinung nur in dem Falle verständlich ist, wenn man die Bildung eines neuen Stoffes mit konstantem und bestimmtem Schmelzpunkt zulässt.

Diese Anschauung ist buchstäblich auch auf die Einwirkung fester Stoffe bei der Bildung eutektischer Legierungen anwendbar.

Noch unlängst konnten die Kryohydrate und eutektischen Legierungen unterschieden werden, jetzt aber, nachdem die Fälle der Bildung der letzteren bei Bedingungen wahrer Kältemischungen bekannt sind, wäre diese Unterscheidung nicht mehr logisch. In der Tat ist jetzt die Legierung NaK_2 bekannt, welche sich bei — 12,5° bildet, und auch $TlHg_2 + 9\,Hg$ sogar bei — 60°. Es ist klar, dass die Bildung der Kryohydrate und eutektischer Legierungen von einer und derselben, für beide allgemeinen Ursache — der Wirkung der chemischen Verwandtschaft — abhängig ist.

Nach der Entdeckung der allgemeinen Gesetze der Molekularerniedrigungen für die Produkte der Einwirkung in Kältemischungen und eutektischen Legierungen, muss man die Erscheinungen in beiden Fällen als ganz identisch annehmen.

In der Tat gibt es sehr viele Beispiele, wo die Zusammensetzung der Produkte in sehr einfachen Atom- und Molekularverhältnissen stattfindet. Zugleich bestimmt diese Zusammensetzung direkt jene Verbindung, durch deren Bildung die Temperatur der Kältemischungen und eutektischer Legierungen beeinflusst wird.

Es gibt auch Fälle, wo streng stöchiometrische Proportionen fehlen. Das ist leicht zu erklären

1. durch Zersetzung der anfangs entstandenen Verbindungen und
2. durch mögliche Bildung mehrerer Verbindungen.

In beiden Fällen kann die Analyse der Produkte keine wahre Zusammensetzung geben.

Die Gesetze der Molekularerniedrigungen (s. Ref. No. 491) ermöglichen dennoch die unbekannte Zusammensetzung des Stoffes zu enthüllen, dessen Schmelzpunkt die Temperatur der Kältemischung oder der eutektischen Legierung bestimmt.

Hier gibt der Verf. ausführliche Beispiele der Berechnungen, welche diese Erörterungen gut bestätigen und den Weg zur Entzifferung der streng stöchiometrischen Proportionen in den Fällen zeigen, wo das gar nicht zu erwarten war.

Auf Grund der vorherigen Betrachtungen muss man seiner Meinung nach notwendigerweise annehmen, dass die Erscheinungen der Kältemischungen und eutektischen Legierungen rein chemische Erscheinungen sind.

D. K. Dobroserdov.

Elektrochemie.

493. Bjerrum, N. — *„Über die Elimination des Diffusionspotentials zwischen zwei verdünnten wässerigen Lösungen durch Einschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 428—440, 1905.

Verf. untersucht die Frage, ob durch Einschalten einer konzentrierten KCl-Lösung zwischen die beiden auf ihre Potentialunterschied zu messenden verdünnten Lösung das Diffusionspotential eliminiert ist. Zu diesem Zweck wird dieselbe Kette mit gesättigter und halbgesättigter KCl-Lösung als Zwischenglied gemessen und der Wert der zu bestimmenden Potentialdifferenz extrapoliert, anderseits die Kette direkt gemessen und mit Hilfe der Planckschen Formel der wahre Wert berechnet. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Zum Schluss wird eine Theorie gegeben, die die Berechtigung der Einschaltung der KCl-Lösung erweist. A. Geiger.

494. Thöldte, Richard. — *„Die Bestimmung der galvanischen Polarisation während des Schlusses des Stromes.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 18, p. 1061—1069, 1905.

Die Methode besteht in folgendem: In den Stromkreis ist ein Galvanometer und hinter diesem ein Differentialgalvanometer mit parallel geschalteten Spulen eingeschaltet. Bringt man nun in den einen Windungskreis des Differentialgalvanometers eine Zersetzungszelle, so wird durch die Polarisation der Hauptstrom geschwächt und das Differentialgalvanometer abgelenkt. Nun bringt man durch Ausschalten von Widerstand im Hauptkreis den Hauptstrom auf die frühere Stärke, durch Einschalten von Widerstand im anderen Kreise des Differentialgalvanometers dieses auf Null. Aus den Widerständen lässt sich die E M K der Polarisation, wie Verf. zeigt, bestimmen. Der Widerstand der Zersetzungszelle wird durch eine Wiederholung mit zwei Zellen bestimmt und eliminiert.

Praktische Versuche mit verdünnter Schwefelsäure ergeben ausser der Bestätigung von Bekanntem auch einiges Neue über den Verlauf der Polarisation. W. Kösters.

495. Walker, J. W. and **Johnson,** F. M. G. — *„The Electrical Conductivities of some Salt Solutions in Acetamide.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1597—1600, 1905.

The authors have determined the electrical conductivities of mercuric chloride, potassium chloride, potassium iodide and potassium cyanide in acetamide, purified by crystallisation from pure benzene. The solvent thus purified had, at 100°, a specific conductivity of $4{,}3 \times 10^{-5}$, whereas Walden, by fractional distillation, could only reduce the specific conductivity, to 29×10^{-5} (cf. ZS. f. physikal. Chem., 46, p. 146, 1903), and concluded that the sample was then pure.

Measurements were made at 100°, by means of the Wheatstone bridge and telephone.

Mercuric chloride behaves as a normal electrolyte, the molecular conductivity increasing with increasing dilution; but the three potassium salts exhibit maxima of molecular conductivity at about 30 or 40 litres, falling to about half their value on further dilution.

Potassium iodide was found to give, like mercuric chloride, a definite compound with acetamide. This was a crystalline substance having the composition represented by KI, $6\,CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$, and melting at 54°.

The combination of the ions with the solvent is indicated, in the case of potassium iodide, by the fact that the migration ratio of the iodion in acetamide solution is greater than in aqueous solution, being 0,6 in the former and 0,5 in the latter case. E. W. Lewis.

496. **Müller**, E. und **Nowakowski**, R. — *„Herstellung kolloidaler Lösungen von Selen und Schwefel durch elektrische Verstäubung."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 3779—3781, 1905.

Durch kathodische Zerstäubung, am zweckmässigsten bei einem Potentialgefälle von ca. 220 Volt, lassen sich nach Versuchen der Verff. kolloidale Lösungen von Selen und Schwefel herstellen.

Hierbei ist es jedoch zweckmässig, nicht wie bei Tellur die beiden genannten Elemente als solche in Stäbchenform als Kathoden zu verwenden, sondern Platinbleche, die teilweise mit geschmolzenem Selen bezw. Schwefel überzogen sind. R. Kremann.

497. **Coppadoro**, A. — *„Elettrolisi con correnti alternate. I. Elettrolisi dei cloruri alcalini."* (Elektrolysen mit Wechselstrom. I. Elektrolyse der Alkalichloride.) Gazz. chim., XXXV, II, p. 604—628, 1905.

Eine Übersicht über die Arbeiten mit Wechselstrom findet sich in der Arbeit von Brochet und Petit (ZS. f. Elektrochem., 10, 909, 1904), welche Verf. in bibliographischer Hinsicht ergänzt. Die Ergebnisse seiner experimentellen Arbeit fasst er folgendermassen zusammen:

„Lässt man bei Verwendung von Platinelektroden einen Wechselstrom (von 42 Schwingungen pro Sekunde) durch eine dreifach normale Kalium- oder Natriumchloridlösung gehen und hält die Temperatur zwischen 15 bis 30° konstant, so tritt eine merkliche Zersetzung des Elektrolyten erst ein, wenn die Stromdichte wenigstens 50 Ampère pro dm² beträgt. Erst bei grosser Stromdichte entstehen sichtbare Mengen von Hypochlorit (vgl. die tabellarische Übersicht der Bildung des Hypochlorits bei Variierung der Stromdichte). Das hierbei auftretende Gas besteht zuerst nur aus Wasserstoff, Sauerstoff tritt erst nach einiger Zeit auf, Chlor nur am Anfang in Spuren.

In einigen Fällen wurde auch die Bildung von Chlorat beobachtet.

Die Platinelektroden zerfallen bei der Elektrolyse und lösen sich im Elektrolyten auf.

Am Boden des Elektrolysiergefässes scheidet sich in der KCl-Lösung Platinschwarz und Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 in der NaCl-Lösung nur reines Platin aus.

Ist die Stromdichte nicht sehr gross, so bedecken sich die blanken Elektroden mit Platinschwarz. Eine Gasentwickelung tritt dann nicht auf, auch der Gehalt an Hypochlorit, welches durch Platin eine katalytische Zersetzung in Sauerstoff und KCl erleidet, nimmt dann nicht zu.

Die Differenz der Elektrodenpotentiale nimmt bei fortschreitender Elektrolyse ab, auch tritt mit zunehmender Platinierung eine Minderung der Polarisation ein.

Nimmt man Elektroden aus Achesongraphit, so ist erst bei Stromdichten über 1000 Ampère pro dm² eine Bildung von Hypochlorit zu beobachten. Hierbei werden die Elektroden stark angegriffen.

Milano, Istituto di Elettrochimica del R. Politecnico.

H. Grossmann.

498. Ulpiani, C. und **Rodano,** G. — *„Elettrosintesi nel gruppo degli ossimido-eteri.“* (Elektrosynthesen in der Gruppe der Oximidoäther.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, II, p. 601—607, 1905.

Bei der Elektrolyse des Natriumoximidoesters

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C = NONa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

des Kaliumoximidopropion und Buttersäureesters

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = NOK, \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C = NOK \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

entstanden ölige Flüssigkeiten, welche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, sich im Alkali nicht lösten und sich durch die Sickermannsche Reaktion als wahre Nitrokörper erwiesen. Es tritt bei der Elektrolyse zwar Wasserstoff am negativen Pol, aber kein Sauerstoff an der Anode auf. Die Anionen

$$\begin{array}{l} | \\ C—NO— \\ | \end{array}$$

treten demnach zusammen und bilden die folgenden analytisch identifizierten Verbindungen

$$\begin{array}{c} \text{I} \\ \begin{array}{ccc} C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ NO—C & — & C—ON \\ | & & | \\ C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{II} \\ \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ NO—C & — & C—ON \\ | & & | \\ C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{III} \\ \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ NO—C & — & CON \\ | & & \\ C_2H_5OOC & & \end{array} \end{array}$$

H. Grossmann.

Photochemie einschl. Photographie.

499. Melander, G. — *„Über eine violette und ultraviolette Strahlung der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 705—716, 1905.

Der Verf. wollte die Frage untersuchen, ob eine reine Schneeschicht auf irgend eine Weise selbstleuchtend sei, und hat zu diesem Zweck photographische Platten, die zum Teil mit Schirmen aus Papier oder Metallblechen bedeckt waren, im Innern eines Metallkastens, der mit einer offenen Seite nach unten tief in den Schnee eingedrückt wurde, mehrere Stunden exponiert. Die gleichmässige geringe Schwärzung der Platten nach dem Entwickeln gestattete indes keinen Schluss auf den Einfluss des Schnees zu ziehen, da unentschieden blieb, ob nicht etwa eine gewisse Wirkung von den Metallen hätte ausgehen können. Deshalb wurde speziell diese zweite Frage weiter verfolgt. Der Verf. legte eine photographische

Platte in einen lichtdichten Metallkasten und darüber verschiedene Metalle, die er im Dunkeln längere Zeit, bis zu 6 Monaten, auf die Platte einwirken liess. Die Schwärzung war in allen Fällen kaum eine der langen Expositionszeit entsprechende, und es lag die Vermutung nahe, dass vielleicht die Temperatur eine wesentliche Rolle spielen könne. Um dies festzustellen, wurde an Stelle der Metalle eine stabförmige Thermosäure aus Wismut und Antimon auf die Platte gelegt und jene durch einen hindurchgeleiteten Strom von 0,45 bis 5 Amp. Stärke viele Stunden lang erwärmt. Dabei zeigte sich in der Tat eine merkliche Schwärzung der Platte, die weder durch den Strom, noch durch die Wärme allein verursacht sein konnte, sondern die auf eine Emission von seiten der Metalle, und zwar, da ein hindurchgeblasener Luftstrom keine Verschiebung des photographischen Bildes hervorrief, auf eine direkte Strahlung, die dem violetten und ultravioletten Spektralgebiet anzugehören scheint, zurückzuführen war. Danach wäre anzunehmen, dass alle Metalle schon bei gewöhnlichen Temperaturen violette und ultraviolette Strahlen aussenden, die allerdings so schwach sind, dass eine direkte Wahrnehmung unmöglich ist. Bei Steigerung der Temperatur wird diese Strahlung intensiver; sie hängt aber ab von der Natur des betreffenden Metalls, indem Kupfer z. B. bei 48° C. noch keine Wirkung gibt und Zink hierbei schon eine recht deutliche. Da die Erscheinung mit den Strahlungsgesetzen in Einklang steht, wonach die Intensität der violetten Strahlung bei normaler Temperatur nur eine äusserst verschwindende sein muss, die aber doch bei langer Exposition mit der empfindlichen photographischen Platte könnte nachweisbar werden, so ist es dem Ref. nicht recht verständlich, warum Verf. die von ihm beobachtete Strahlung durch gewisse chemische Prozesse an der Oberfläche des Metalls erzeugt wissen will. A. Becker.

500. **Schuhknecht**, P. — „*Untersuchungen über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen.*“ Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 717 bis 727. 1905.

Nach dem Stokesschen Gesetz ist die kleinste Wellenlänge des beim Bestrahlen eines fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Körpers von diesem ausgesandten Lichts immer grösser als die Welle der erregenden Strahlen. Fluoreszenzlicht von äusserst kurzer Wellenlänge wäre danach nur bei Erregung mit Wellen noch kürzerer Länge zu erwarten. Solche äusserst schnellen Ätherschwingungen sind nun in den Röntgenstrahlen bekannt, so dass die Vermutung naheliegt, dass die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Fluoreszenz sehr kurze Wellenlängen enthalten könne, unter Umständen vielleicht jene, die unserer Kenntnis in dem Gebiet zwischen Röntgenlicht und kurzwelligstem ultraviolettem Licht noch immer ermangeln. Um diese Frage zu prüfen, hat Verf. eine grosse Zahl fluoreszierender Substanzen, wie Zinkblende, Platinkaliumcyanür, Flussspat, Cölestin, Balmainsche Leuchtfarbe u. a. m. vor den Spalt eines aus Quarzlinsen und Quarzprisma bestehenden Spektralapparats gebracht, mit intensiven Röntgenstrahlen eine halbe bis mehrere Stunden lang bestrahlt und während dieser Zeit das vom Prisma entworfene Fluoreszenzspektrum mit einer photographischen Platte aufgenommen. Da in vielen Fällen die geringe Lichtschwäche Schwierigkeiten machte, wurde ausserdem die intensivere Erregung durch Kathodenstrahlen in Anwendung gebracht. Die Substanzen wurden dabei auf einem der Kathode einer Entladungsröhre gegenüberstehenden geneigten Metallteller bestrahlt und sandten ihr Fluoreszenz-

licht von hier durch ein seitlich angebrachtes Quarzfenster auf den Spektrometerspalt.

Es fand sich, dass die photographischen Aufnahmen für beide Erregungsarten nahe dieselben waren, dass jedenfalls wesentliche Unterschiede bezüglich der Lichtverteilung und der Grenze des gefundenen Spektralgebiets nicht bestanden. Die Erwartung, sehr kurze Wellen im Fluoreszenzlicht zu entdecken, hat sich nicht erfüllt. Es hat sich zwar ergeben, dass eine ganze Reihe von Körpern mit einem Licht zu fluoreszieren vermag, das weit im Ultravioletten liegt. Am weitesten reichte in dieser Beziehung das Bariumfluorid (von 450—216 $\mu\mu$), Zirkon (480—220 $\mu\mu$), Fluorit (460—225 $\mu\mu$), Flussspat (450—227 $\mu\mu$), Schwerspat (399 bis 263 $\mu\mu$), während anderseits aber viele Substanzen kaum ultraviolettes Licht auch von grösserer Wellenlänge aussenden, wie z. B. Zinkblende, dessen Emission von 509—412 $\mu\mu$ reicht, Bariumplatincyanür von 509 bis 442 $\mu\mu$.

Der Schluss auf das Nichtvorhandensein der gesuchten kurzwelligeren Strahlung kann aber nach den negativen Resultaten nicht gemacht werden, da die Versuchsanordnung im Luftraum sehr wohl die kurzen ultravioletten Strahlen, die jedenfalls in der Luft eine starke Absorption erfahren, obwohl die Luft für die schnellsten Schwingungen wieder gut durchlässig zu sein scheint, der Wahrnehmung entziehen konnte, und da auch die photographischen Platten keine besondere Präparierung erfahren zu haben scheinen. Auffallend ist allerdings, dass sich die Spektren nicht bis zum äussersten Ende erstreckten, das unter den vorliegenden Verhältnissen auf der Platte noch hätte erscheinen können. A. Becker.

501. Purris, J. E. — *„The influence of very strong electro-magnetic fields on the spark spectra of gold, antimony, bismuth, lead and tin.“* Proc. Cambridge Soc., p. 83—91, 1905.

Der Einfluss magnetelektrischer Felder auf die Funkenspektra des Goldes, des Antimons, Wismuts, Bleis und Zinnes wurde von Verf. ausführlich studiert. Eine Reihe der Spektrallinien werden hierbei dreifach geteilt, andere werden verbreitert, ohne dass Spaltung bemerkbar ist. Ferner treten neue Linien auf, die teilweise zweifach geteilt erscheinen. Auf das ausführliche Zahlenmaterial sei hier nur verwiesen.

Cambridge, Laboratorium von Prof. Liveing. H. Grossmann.

502. Behn, U. — *„Über die Übereinanderlagerung von Halbschatten: Bemerkung zur Arbeit des Herrn J. Petri: Einige neue Erscheinungen etc.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 772—774, 1905.

Es wird hier durch einige photographische Versuche gezeigt, dass die merkwürdigen Erscheinungen, welche Herr Petri beim Bestrahlen einer Kombination von Münzen und Stahlmagneten durch Radiumbromid erhalten und auf magnetische und thermoelektrische Ursachen zurückgeführt hat, sich ungezwungen durch Annahme von Schattenbildung erklären lassen, wie es auch vom Ref. bei Besprechung der letztgenannten Beobachtung vermutet wurde. A. Becker.

503. Kahlbaum, G. W. A. — *„Notiz über die verzerrten Bilder, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte hervorgerufen werden.“* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 1009—1011, 1905.

Der Verf. teilt mit, dass er ähnliche Beobachtungen, wie sie Herr Petri beschrieben hat, schon früher gemacht hat, allerdings ohne sie zu veröffentlichen. Da bei ihm magnetische Kräfte ausgeschlossen waren, hält

er die Erklärung des Herrn Petri, dass die Erscheinungen an das gleichzeitige Vorhandensein magnetischer und thermoelektrischer Einwirkungen gebunden seien, für unzutreffend, ohne aber selbst eine anderweitige Deutung geben zu können. Durch Herrn Behns Bemerkungen (cf. vorstehendes Ref.) dürfte die Sache wohl erledigt sein (Ref.). A. Becker.

Chemie.

504. **Hönigschmid,** O. — „*Sur un siliciure de thorium.*" C. R., t. 142, p. 157—159, 1906.

On réduit l'oxyde de thorium par le silicium au four électrique — le siliciure obtenu Si_2Th est en lamelles quadratique semblables au graphite très pur; sa densite à 16° est de 7,96. C. Marie.

505. **Hönigschmid.** — „*Sur un alliage de thorium et d'aluminium.*" C. R., t. 142, p. 280—281, 1906.

On réduit l'oxyde de thorium au four électrique par l'aluminium. L'alliage répond à la formule $ThAl_3$. C. Marie.

506. **Wallerant,** F. — „*Sur une modification cristalline stable dans deux intervalles de température*". C. R., t. 142, p. 217—219, 1905.

L'azotate d'ammonium fondu cristallise par refroidissement en cristaux cubiques qui a 125° se transforment en cristaux quadratiques positifs. Cette modification, stable jusqu'à 82° réapparaît à la température de — 16°, pour subsister jusqu'aux températures les plus basses.

L'auteur rapproche ces propriétés de celles d'un mélange de nicotine et d'eau; ces deux substances sont miscibles en toutes proportions au-dessous de 60° et au-dessus de 120° mais leur mélange se sépare en deux couches entre ces deux températures. C. Marie.

507. **Donau,** Julius. — „*Notiz über die kolloidale Natur der schwarzen, mittelst Kohlenoxyd erhaltenen Palladiumlösung.*" Monatsh. f. Chem., 27, p. 71—74, 1906.

Der Verf. untersucht die bekannte schwarze Lösung, welche bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Palladiumchlorürlösung entsteht. Zur Anwendung gelangen Lösungen von 0,0005—0,05 % Metallgehalt, in welche das Gas bis zum Konstantwerden des Leitungsvermögens eingeleitet wird.

Die Lösungen sind (auch beim Kochen) beständig und lassen sich durch Tonzellen filtrieren. Mittelst Dialyse kann nur ein Teil der darin enthaltenen freien Salzsäure entfernt werden. Schutzkolloide und Elektrolyte wirken wie auf kolloidale Goldlösungen ein (vgl. Ref. 895, 1905). ebenso verhalten sich die Palladiumlösungen beim Durchgang des elektr. Stromes analog. F. Emich.

508. **Boncagliolo,** Cesare. — „*Gli allumi selenici del ferro.*" (Die selenhaltigen Alaune des Eisens.) Gazz. chim., XXXV, II, p. 553—562, 1905.

Nach den vergeblichen Versuchen von Petersen (Ber. 6, 1873, 1466) hatte von Gerichter gemischte sulfat- und selenathaltige Alaune des Aluminiums erhalten (Ann. 168, 214, 1873).

Dem Verf. gelang die Darstellung der reinen Rubidium- und Caesium-Ferriselenalaune, durch Auflösung von Ferrihydroxyd in Selensäurezugabe der berechneten Mengen Rubidium und Caesiumkarbonat.

Die Darstellung eines analogen Kaliumsalzes gelang nicht, da der Schmelzpunkt einer derartigen Verbindung nach bei anderen Alaunen beobachteten Gesetzmässigkeiten unter 0° liegen muss.

Das Rubidiumsalz $Rb_2Fe_2(SeO_4)_4 24 H_2O$ wird bei vorsichtigem Eindampfen zu durchsichtigen, violetten Kristallen, welche leicht verwittern; bei 100° entweicht das gesamte Kristallwasser und es bleibt ein rotbraunes Pulver zurück. Bei 40—45° schmilzt das Salz im Kristallwasser zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

Spez. Gew. bei 15° = 2,1308. Optische Messungen von Cassinis. Brechungsindex bei 18°.

	Mittelrot	D	Mittelgrün	Hellblau	Violett
N	1,50473	1,50699	1.51190	1,51725	1,52290.

Das Caesiumsalz $Cs_2Fe_2(SeO_4)_4 24 H_2O$, dem Rubidiumsalz ähnlich, schmilzt bei 55—60°, die Schmelze erstarrt zu einer gelbgrünen Masse. Spez. Gew. 1.52645 bei 15°. Optische Messungen von Cassinis. Brechungsindex bei 18°.

	Mittelrot	D	Mittelgrün	Hellblau	Violett
N	1.50884	1,51164	1,5165	1,52092	1.52645.

H. Grossmann.

509. Tschermak, G. — „*Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 349—367, 1905.

Der Verf. ist der Ansicht, dass die Konstitution der natürlichen Silikate am besten aufgeklärt werden kann, wenn man über eine exakte Kenntnis der in ihnen vorkommenden Säuren verfügt.

Bisher hat man versucht, durch künstliche Darstellung der Kieselsäuren und durch theoretische Berechnung der denkbar möglichen Zahl Licht in dieses komplizierte Gebiet zu bringen. Verf. löst das Problem durch Durchführung einer von ihm ersonnenen experimentell und rechnerisch langwierigen, aber, wie es scheint, sicher zum Ziele führenden Methode. Er geht von der längst bekannten Tatsache aus, dass die durch Zersetzung der natürlichen Silikate dargestellten Kieselsäuren beim Trocknen sich meist zersetzen und so die wirklich trockenen Säuren eine andere Zusammensetzung ergeben, als sie in dem Mineral tatsächlich haben. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, wendet er gerade auf den Vorgang der Trocknung sein Hauptaugenmerk. Die durch Zersetzung mittelst HCl aus den Silikaten gewonnenen Kieselsäuren werden mit Wasser sorgfältig dekantiert und unter Wasser an einem Raum mit möglichst konstanter Temperatur ohne Anwendung künstlicher Wärme langsam getrocknet. Die Gewichtsabnahme wird täglich bestimmt und nach Eintreten der Gewichtskonstanz die Glühabnahme. Verf. weist nun an bekannten Beispielen nach, dass, wenn zu den gleichen Zeiten als Abszissen die Gewichtsabnahme als Ordinate aufgetragen wird, bei durch Trocknung sich nicht zersetzenden Körpern eine regelmässig verlaufende Entwässerungskurve resultiert, während sich zersetzende einen Knickpunkt aufweisen. Die Lage des Knickpunktes lässt sich rechnerisch ermitteln. War z. B. für drei Messungen zur Zeit t_1 t_2 t_3 das Gewicht g_1 g_2 g_3, wobei $t_1 = 1$, $t_2 = 2$ usw., tritt zwischen t_4 und t_3 die Unregelmässigkeit ein, so liegen die Punkte, die durch obige Koordinaten bestimmt sind auf einer Parabel

$$G_1 = a_1 + b_1 t + c_1 t^2.$$

Von dem Punkte $(t_4\ g_4)$ ab lässt sich wieder eine Parabel durch die gemessenen Entwässerungspunkte ziehen. Die Punkte

$$(t_4\ g_4)\ (t_5\ g_5)\ (t_6\ g_6)$$

liegen auf der Parabel

$$G_2 = a_2 + b_2 t + c_2 t^2$$

und stellen den regelmässigen Verlauf der Umwandlung dar.

Für den Schnittpunkt ist $G_1 = G_2$. Durch Einsetzen der erhaltenen Werte für g (Parabel durch drei Punkte) lässt sich das Gewicht beim Knickpunkt und durch Vergleich mit dem Gewicht des wasserfreien Produktes die Zusammensetzungen dieser Stelle bestimmen. Einige dieser Methode noch anhaftende Ungenauigkeiten werden durch eine geringe Modifizierung eliminiert, und so ein Teil der in den natürlichen Silikaten vorkommenden Kieselsäuren charakterisiert.

Verf. erwähnt noch, dass das Verhalten gegen Färbemittel einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung der Kieselsäure bietet. A. Geiger.

510. Heyn, E. und **Bauer,** O. — *„Kupfer und Schwefel."* Metallurgie, Jahrg. III. p. 73—86. 1906.

Kupfer und Kupfersulfür sind in geschmolzenem Zustand nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Im festen Zustand bilden Kupfer und Kupfersulfür keine Mischkristalle.

Die eutektische Legierung hat einen Gehalt von 3,82 % Cu_2S. Legierungen mit weniger als 3,82 % Cu_2S bestehen aus Kupferkristalliten, die von Eutektikum umgeben sind. Bei höheren Gehalten aus Kupfersulfür Kristalliten im Eutektikum.

Von 9 % Cu_2S an erstarren die Legierungen in zwei Schichten.

Kupfer wird durch SO_2 bei Temperaturen zwischen 900 und 1100° C. nicht angegriffen; ist aber ein reduzierender Körper zugegen, so tritt allmähliche Umwandlung in Cu_2S ein.

Kupferoxydul und Kupfersulfür geben bei der Schmelzhitze des Sulfürs schweflige Säure und metallisches Kupfer.

Selen und Tellur verhalten sich in Kupfer ähnlich wie Kupfersulfür. Die entsprechenden Kupferverbindungen sind unter dem Mikroskop von Sulfür nicht zu unterscheiden. Durch Cyankaliumlösung, Alkohol und Kadmiumazetat lässt sich in den Spänen des Kupfers die Gegenwart vom Schwefel-, Selen- und Tellurkupfer sehr scharf nachweisen. Der Arbeit „Kupfer-Schwefel" sind 18 mikrophotographische Aufnahmen beigegeben.

Autoreferat (O. Bauer).

511. Bellucci, J. und **Venditori,** D. — *„Sui sali di Roussin."* (Über die Roussinschen Salze.) Gazz. chim. ital., XXXV, II, p. 518—536, 1905.

Vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. II, No. 779, 1905.

H. Grossmann.

512. Smits, A. — *„Über die relativen Dampfspannungen der drei verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 4027 bis 4033, 1905.

Im Hinblick auf die Untersuchungen von Schenk und Heller (Chem. Ber., 38, p. 2139; cf. Ref. No. 1283, Bd. II) weist der Verf., weitere Schlüsse ziehend, darauf hin, dass in der Gleichgewichtskonstante der von ihnen untersuchten Reaktion

$$CO_2 + C \rightleftarrows CO$$

der Partialdruck des Kohlenstoffs gleich ist dem Maximaldruck des festen Kohlenstoffs bei der betrachteten Temperatur. Der Verf. leitet ab, dass, je grösser die Dampfspannung der betrachteten Kohlenstoffmodifikation ist, um so grösser auch der Gleichgewichtsdruck P sein wird. Das Verhältnis

der Gleichgewichtsdrucke gibt auch das Verhältnis der Dampfspannungen der einzelnen Kohlenstoffmodifikationen an.

Zum zweiten betont der Verf., dass Schenk und Heller in einigen Versuchsreihen nicht Gleichgewichtsdrucke gemessen hatten, sondern etwas geringere Drucke. Denn der Kohlenstoff, der sich aus Kohlenoxyd im Kontakt mit Eisen bildet, ist Graphit, und so wird der Dampfdruck des sich am Gleichgewicht beteiligenden Kohlenstoffs etwas unter dem Dampfdruck von Diamant liegen. R. Kremann.

513. Titherley, A. W. and **Hicks,** W. L. — *„Labile Isomerism among Benzoyl Derivatives of Salicylamide."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1207 to 1229, 1905.

The compound described by one of the authors as salicylbenzamide (Trans. Chem. Soc., 81, p. 1533, 1902) is now stated to be a peculiar double compound of benzamide and salicylic acid.

N-benzoylsalicylamide has not yet been isolated, but the authors describe two O-benzoylderivatives melting at 144° and 208° respectively, the latter identical with the compound described by Gerhardt and Chiozza (Ann. Chim. Phys., 46, p. 139, 1856).

The more fusible isomeride is labile and passes with great ease into the other, but the change is not reversible. The labile form is considered to have the structure

$$BzO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2,$$

the stable form, which yields metallic salts, the structure

$$BzO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : NH.$$

Both forms give the same dibenzoyl derivative

$$BzO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHBz,$$

and evidence has been obtained of the existence, in the substance rapidly cooled after fusion, of two forms of dibenzoyl-salicylamide in equilibrium.

E. W. Lewis.

514. Harvey, A. W. — *„α-Benzylphenylallylmethylammonium Compounds: a Complete Series of Four Optically Active Salts."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1481—1487, 1905.

A complete series of four salts of optically active ammonium compounds of the type

$$\frac{dBdA}{lBdA} : \frac{lBlA}{dBlA}$$

is described.

The four salts, with their melting-points and molecular rotations, ar[illegible] the following:

d-Benzylphenylallylmethylammonium d-Camphorsulphonate. M.P. 17[illegible] to 173°. $[M]_D + 218{,}1°$.

l-Benzylphenylallylmethylammonium l-Camphorsulphonate. M.P. 17[illegible] to 173°. $[M]_D - 218{,}3°$.

l-Benzylphenylallylmethylammonium d-Camphorsulphonate. M.P. 155 to 156°. $[M]_D - 112°$.

d-Benzylphenylallylmethylammonium d-Camphorsulphonate. M.P. 155 to 156°. $[M]_D + 112{,}2°$.

The rotatory powers were determined in water solution at about 15° C. E. W. Lewis.

515. **Bone**, W. A. and **Andrew**, G. W. — *„The Combustion of Acetylene.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1232—1248. 1905.

The combustion of acetylene is a process of essentially the same type as that involved in the cases of the other typical hydrocarbons, methane, ethane and ethylene (Trans. Chem. Soc., 81, p. 536, 1902; 83, p. 1074, 1903; 85, p. 693 and 637, 1904); the oxygen is initially incorporated with the hydrocarbon forming an unstable molecule which rapidly undergoes thermal decomposition into simpler products.

The main results are included in the following summary.

1. In sealed glass tubes interaction begins between acetylene and oxygen at 250° or lower, and proceeds rapidly at 300°. Explosive combustion for mixtures $2\,C_2H_2 + O_2$ and $C_2H_2 + O_2$ sets in at 350°, for $2\,C_2H_2 + 3\,O_2$ at about 375°. Reduction of pressure or excess of oxygen raises the ignition point.
2. The rates of combustion of $2\,C_2H_2 + O_2$ and $C_2H_2 + O_2$ are practically the same below the ignition point, and excess of oxygen brings about a retardation (cf. H. B. Dixon, Phil. Trans. Roy. Soc., 184, p. 183, 1893).
3. Preferential oxidation of either carbon or hydrogen is not involved, and no evidence of the breakdown of hydroxy-acetylene into carbon and steam has been obtained (cf. H. E. Armstrong, Trans. Chem. Soc., 83, p. 1092, 1903).

   The production, on explosion, of carbon monoxide and hydrogen (cf. Bone and Cain, Trans. Chem. Soc., 71, p. 26, 1897) must be regarded as a secondary change.
4. Carbon monoxide and formaldehyde are simultaneously produced at an early stage of the slow combustion of acetylene. The complete process may be represented as follows:

$$\begin{matrix} C\cdot H \\ \vdots \\ C\cdot H \end{matrix} \rightarrow \underbrace{\begin{bmatrix} C\cdot OH \\ \vdots \\ C\cdot OH \end{bmatrix}}_{(2\,CO + H_2)} \rightarrow \underbrace{CO + \begin{matrix} H\cdot C:O \\ \cdot \\ H \end{matrix}}_{CO + H_2} \rightarrow \underbrace{\begin{matrix} HO\cdot C:O \\ \cdot \\ H \end{matrix}}_{CO + H_2O} \rightarrow \underbrace{\begin{matrix} HO\cdot C:O \\ \cdot \\ OH \end{matrix}}_{CO_2 + H_2O}$$

5. Separation of carbon occurs in explosive combustion only when an excess of acetylene over a molecular proportion is present, and is due to a secondary decomposition of the hydrocarbon.
6. In contact with hot porous porcelain acetylene and steam interact catalytically forming acetaldehyde:

$$CH \vdots CH + \begin{matrix} OH \\ \cdot \\ H \end{matrix} = \begin{bmatrix} CH\cdot OH \\ \cdot\cdot \\ CH_2 \end{bmatrix} = \begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CH_3 \end{matrix}$$

   This may occur in presence of oxygen, as when acetylene is burnt over a hot surface, and methane (or carbon and hydrogen) and carbon monoxide may thus be produced:

$$CH_3\cdot CHO = \underbrace{CH_4}_{C + 2\,H_2} + CO$$

   (cf. Trans. Chem. Soc., 87, p. 910, 1905; These Abstracts, Bd. III, No. 309).
7. Benzene is not produced in presence of oxygen below the ignition point.

E. W. Lewis.

516. **Donau**, Julius. — *„Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen.“* Monatsh. f. Chem., 27, p. 59—70, 1906.

Der Verf. bestimmt das Leitungsvermögen verdünnter Gold- und Palladiumlösungen vor und nach der Reduktion mittelst Kohlenoxyd (vgl. Monatsh. f. Chem., 26, p. 525, Ref. 610, 1905) und findet, dass zwischen der Leitfähigkeitszunahme und dem Metallgehalt Beziehungen bestehen, welche zur quantitativen Bestimmung kleiner Metallmengen dienen können.

Um für die Goldbestimmungen das erforderliche Zahlenmaterial zu gewinnen, werden Lösungen von Wasserstoffgoldchlorid verwendet, welche 0,0006—0,035 % Metall und eine kleine Menge freier Salzsäure enthalten. Letztere ist notwendig, um spontane Änderungen des Leitungsvermögens zu verhindern. Hierbei erweist sich zunächst bei konstantem Goldgehalt die Zunahme des Leitvermögens von dem Salzsäuregehalte derart abhängig, dass

$$d = 0{,}000476 + 0{,}277\,l + 10\,l^2 + \ldots$$

erscheint, wenn d die Leitfähigkeitszunahme, l das Leitvermögen bedeuten. Bei Lösungen von verschiedenem Goldgehalt entspricht jedem Metallgehalt z mit bestimmtem Anfangsleitvermögen y eine Leitfähigkeitszunahme x, wobei

$$z = 1{,}76\,x - 0{,}0237\,xy + 0{,}0138\,x^2 - 0{,}00111\,x^2y + 0{,}000738\,xy^2$$

gefunden wird (z = mg Gold in 100 cm^3, x und y in den üblichen Leitfähigkeitseinheiten nach Kohlrausch ausgedrückt und mit 10^4 multipliziert).

Für die praktische Verwertung empfiehlt sich ein graphisches Verfahren, bei welchen x, y und z als Koordinaten in einem räumlichen Systeme aufgetragen bzw. ermittelt werden.

Die (27) Beleganalysen ergeben einen mittleren Fehler von + 1 %.

Weit einfacher gestalten sich die Verhältnisse beim Palladium, dessen (Chlorid-)Lösungen nach der Reduktion eine Leitfähigkeitszunahme ergeben, die von dem Gehalt an freier Säure wesentlich unabhängig und innerhalb ziemlich weiter Grenzen dem Metallgehalt proportional erscheint. Man erhält nämlich die Anzahl Milligramme Palladium in 100 cm^3, indem man den in den üblichen Einheiten ausgedrückten Zuwachs mit 12100 multipliziert. Der mittlere Fehler der (30) Beleganalysen beträgt 0,3 % bei Lösungen, deren Metallgehalt von 0,0006—0,06 % variierte.

F. Emich.

517. Abegg, R. — *„Zur Theorie der Grignardschen Reaktionen."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 4112—4116, 1905.

Der Verf. versucht die Grignardsche Reaktion mit Hilfe polarer Valenzen zu erklären. Von den Komponenten einer Grignardschen Verbindung: R · Mg · Hlg (R = einwertiges Alkyl, Hlg = Halogen) ist R negativ und der Komplex MgHlg positiv. Als treibende Kraft aller Grignardschen Reaktionen ist anzunehmen:

1. Die Tendenz des Alkyls seiner ausgesprochenen negativen Rolle durch Übertritt in eine Bindung von weniger ausgeprägter Polarität (= geringem Ionisationsgrad) wieder ledig zu werden.
2. Die Tendenz des positiven Komplexes [MgHlg], einen geeigneteren negativen Valenzgenossen (= stärker elektroaffines Ion) als das Alkyl zu finden.

R. Kremann.

518. Lumière, A. und L. und Seyewetz, A. — *„Über die Zusammensetzung der mit Kaliumbichromat getränkten und durch Licht unlöslich gemachten Gelatine und die Theorie dieser Gerbung."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 297—305, 1905.

Siehe französisches Referat, No. 1631, Bd. II, 1905.

Rudolphi.

519. **Lumière,** A. u. L. und **Seyewetz,** A. — *„Über die Zusammensetzung der Gelatine, die durch Licht in Gegenwart von Chromsäure und den hauptsächlichsten metallischen Bichromaten unlöslich gemacht ist.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 305—307, 1905.

Siehe französisches Referat No. 1632, Bd. II, 1905.

Rudolphi.

Varia.

520. **Slatowratsky,** N. und **Tammann,** G. — *„Erweichen Kristalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes?“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 341 bis 348, 1905.

Zur Entscheidung dieser Frage stellen Verff. folgende Betrachtung an. Durch Messungen des einen ist früher festgestellt worden, dass die Ausflussgeschwindigkeit (Plastizität) mit steigendem Druck und steigender Temperatur ausserordentlich stark wächst. Das Gebiet der nicht plastischen Zustände wird also jedenfalls durch eine Kurve begrenzt sein, die den ersten messbaren Wert der Plastizität darstellt und mit steigendem Druck zu tieferen Temperaturen geht. Das Gebiet der plastischen Zustände wird von dem Flüssigkeitsgebiet mit seinen kolossalen Plastizitätswerten durch die Schmelzkurve abgegrenzt. Es handelt sich nun darum, zu entscheiden, ob in der Nähe der Schmelzkurve allmähliches oder sehr viel schnelleres Ansteigen als bei tiefen Temperaturen zu den hohen Plastizitätswerten der Flüssigkeit stattfindet.

Die Frage ist in vorliegender Arbeit nicht gelöst. Sie wird untersucht mit Hilfe eines Apparates zur Messung der Ausflussgeschwindigkeit. Es wird die in gleichen Zeiten stattfindende Senkung eines unter einem konstanten Drucke über der Kristallmasse befindlichen Kolbens bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Um sich von der Wirkung der eingeschlossenen Luftblasen usw. freizumachen, muss man einige Zeit warten, nach deren Ablauf man in gleichen Zeiten bei derselben Temperatur gleiche Senkungen erhält.

Wird die Abhängigkeit der Senkung von der Temperatur auf eine Kurve abgetragen, so zeigt sich zunächst nichts weiter, als dass die Senkung bei gesteigerter Temperatur bei den untersuchten Stoffen (hauptsächlich Naphthalin) einen anderen Gang geht als bei fallender und zwar, dass die Plastizität schneller abnimmt, zu je höheren Temperaturen man vorgeschritten war, bei der Wiederabkühlung. Bei nicht sorgfältig gereinigtem Naphthalin zeigte sich in der Nähe des Schmelzpunktes ein viel erheblicheres Ansteigen, das aber bei ganz reinem nicht mehr bemerkt werden konnte.

Ob gerade die geringen Verunreinigungen (Präp. Kahlbaum) eine gewisse Trägheit verhindern, bleibt zu untersuchen (Ref.).

Tatsächlich festgestellt wird, dass der Plastizitätswert des Naphthalins von 10^0 zu 10^0 sich nahezu verdoppelt, wie das bei Metallen schon bekannt ist.

A. Geiger.

521. **Julius,** W. H. — *„Bemerkungen über erschütterungsfreie Aufhängung.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 18, p. 206—209, 1905.

Für die gute Wirksamkeit der Juliusschen Galvanometeraufhängung führt Verf. die zu erfüllenden Bedingungen auf, und beklagt sich über unrichtige Beschreibung in Lehrbüchern und mangelhafte oder unrichtige Ausführung käuflicher Aufhängungsvorrichtungen.

W. Kösters.

Bücherbesprechungen.

522. **Ostwald, W.** — „*Conversations on Chemistry. First Steps in Chemistry, Part II. The chemistry of the most important elements and compounds.*“ Translated by Stuart K. **Turnbull.** VIII + 373 pages, John Wiley & Sons, New York, 1906.

This book, indeed, is to be welcomed, not only by students beginning the study of chemistry, but also by those who have already devoted some time to the subject. In other words, it is a work which appeals to the teacher of chemistry as well as to the student. Distinguishing very clearly, as it does, between experimental fact and hypothesis, using the latter only that the reader may correlate his ideas, it develops the subject in a way that must appeal to everyone. It is, in fact, as far as method goes, an absolutely ideal work, and one which cannot but influence very largely the teaching of chemistry in future decades. The removal of the hypothetical portions of the subject, that vast collection of assumptions which up to a certain point appear exceedingly useful, but beyond that lead to absolute chaos and absurdity, is undoubtedly the reform which at present is necessary in our science. Then, giving experimental definitions for each concept, neglecting every explanation which is based upon hypothesis, and only explaining things in the sense that they are generalized and correlated with similar, but also experimental facts, our progress will be continuous and steady, and our ideas will be developed in the laboratory rather than in the easy-chair.

One thing which marks this work is the fact that the student is encouraged to seek things for himself, and is never for a minute allowed to think that the knowledge he is gaining is in any way exhaustive, but is only the sane and solid foundation upon which he may base his further work.

In general the translation is very happy and outside of the translation of Leimwasser as lime water, no glaring errors are apparent. One thing is unfortunate, however. Wherever the author speaks, for example, of silver-ion being present, meaning silver in the ionized state, the translater has rendered it silver-ions, and this is true, with very few exceptions, throughout all the discussions of the behavior of substances in solution. This apparent return to hypothesis (which is absent in the original) is very unfortunate for the reader, and it is te be hoped that it will be corrected in future editions.

As a whole, the book marks an epoch in the teaching of chemistry, and its influence, it is to be hoped, will be very great.

J. Livingston **R. Morgan.**

523. **Righi, A.** — „*La Théorie moderne des Phénomènes physiques, radioactivité, ions, électrons. Traduction libre sur la 2ième édition italienne et notes additionnelles par E. Néculcèa, attaché au laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne. Préface de G. Lippmann.*“ 1 vol. de 125 p., édité par „l'Eclairage électrique“, Paris, 1906.

L'auteur était tout particulièrement désigné par ses recherches personnelles pour écrire un tel ouvrage. Une méthode d'exposition simple et particulièrement claire en rend la lecture extrèmement intéressante pour tous ceux, qui désirent se mettre au courant des résultats obtenus. Une bibliographie importante et de nombreuses notes dues au traducteur viennent encore augmenter la valeur de ce volume. **C. Marie.**

// Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 1. Mai 1906. No. 9.

Physik.

524. Sokolov, A. P. — *„Nabliudenie ionizacii vozducha v Piatigorskě i Kislovodskě s 27 maja po 9 ijulia 1903 g.“* (Beobachtungen der Ionisation der Luft in Piatigorsk und in Kislowodsk vom 27. Mai bis zum 9. Juli 1903.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 36, p. 143—182, 1904.

Die nach der Methode von Elster und Geitel ausgeführten Beobachtungen ergaben folgende Resultate:

1. In den Stollen der Schwefelquellen von Piatigorsk liess sich keine besondere Ionisierung wahrnehmen.
2. Auch die aus den Schwefelquellen entweichenden Gase erwiesen sich als nicht besonders stark ionisiert.
3. Starke Ionisation wurde gefunden:
   a) im Brunnen der inneren Elisabethquelle;
   b) in der aus der berühmten Quelle Narsan entweichenden Kohlensäure;
   c) in der Nähe der Stadtfontaine in Piatigorsk;
   d) in der Nähe des Wasserfalles Jutzk;
   e) in der Nähe des Tambuksees;
   f) auf den Höhen der Blauen Berge und den Höhen jenseits Podkumok.
4. Alle geschlossenen Räume — besonders in der Zeit, in welcher sie mit Publikum überfüllt waren — erwiesen sich als nicht ionisiert.

Moskau, Physik. Lab. der Universität. Centnerszwer.

525. Sokolov, A. P. — *„Radioaktivnosti někotorych russkich mineralnych vod, griazej i počv.“* (Radioaktivität einiger russischer Mineralwässer, Moorbäder und Bodenarten.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37 (2), p. 101—153, 1905.

Nachdem der Verf. in einer früheren Abhandlung (siehe vorstehendes Ref.) die Ionisation der Gase, welche aus einigen kaukasischen Quellen emporsteigen, nachgewiesen hatte, unternahm er eine systematische Untersuchung der aus diesen Quellen und anderen russischen Mineralwässern und Moorbädern entwickelten Emanation.

Zunächst wurde die Emanation der berühmten Narsanquelle (in Kislovodsk im Kaukasus) eingehend untersucht. Aus dieser Quelle entwickeln sich reichlich Gase, welche hauptsächlich aus Kohlensäure bestehen. Das Gas der Narsanquelle wird in Bomben gepresst und dient zur Gasierung der Mineralwässer. Es wurde am vierten Tage nach seiner Aufsammlung untersucht. Die Untersuchung geschah nach der Methode von Elster und Geitel und ergab, dass dieses Gas eine rasche Zerstreuung der elektrischen Ladung bewirkt, welche die Zerstreuung in der Luft 350 Mal übersteigt. Bezeichnet man den Potentialabfall des Elektroskops pro Minute durch J, und misst man die Grössen J nach verschiedenen Zeiträumen: t, so erweist es sich, wie es Curie und Rutheford für das Radium gefunden haben, dass der Abfall der Aktivität des Gases mit der Zeit ziemlich genau dem Exponentialgesetz folgt: $J = J_0 e^{-\lambda t}$.

Für λ fand Curie $^1/_{497000}$ sec.$^{-1}$, Rutheford $^1/_{463000}$ sec.$^{-1}$, während Verf. für das Gas der Narsanquelle $\lambda = {}^1/_{357000}$ sec.$^{-1}$ bestimmte. Für die Zeit Θ, während welcher die Radioaktivität auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabsinkt, ergibt das die Zahl von 2,86 Tagen. Eine andere Probe desselben Gases ergab für Θ die Zahl von 3,12 Tagen. Diese Zahlen kommen den von Curie, Rutheford u. a. für Radium gefundenen Zahlen gleich und berechtigen zu dem Schluss, dass, da der Wert der Konstante der Exponentialgleichung für die verschiedenen Arten der Emanation höchst charakteristisch ist, wir auch im Gas der Narsanquelle unzweifelhaft mit einer Radiumemanation zu tun haben. Der Unterschied der erhaltenen Worte von λ ist — nach Ansicht des Verf. — der Undichtigkeit des Apparates und der starken „parasitären" Ionisation des Gases zuzuschreiben.

Zu demselben Schluss hinsichtlich der Natur der Aktivität des Gases aus den Narsanquellen führen die Versuche über die von diesem Gas hervorgerufene induzierte Radioaktivität. Lässt man das Gas in einem Messinzylinder längere Zeit verweilen, so erweist sich letzteres auch als radioaktiv, seine Aktivität verschwindet gleichfalls nach dem Exponentialgesetz, aber viel rascher, als beim aktiven Gas selbst. Zeichnet man im Koordinatennetz den Abfall der Aktivität, so erhält man Kurven, welche mit den von Curie und Danne und von Dadourian für die induzierte Aktivität des Radiums erhaltenen Kurven übereinstimmen.

Weiter wurde die Aktivität der Mineralwässer selbst einer Untersuchung unterzogen. Es wurden untersucht: das Wasser der erwähnten Narsanquelle, das Wasser Essentuki No. 17, das Wasser der Elisabethquelle in Piatigorsk und schliesslich das Wasser der Moskauer Wasserleitung. Durch das zu untersuchende Wasser wurde Luft durchgetrieben, welche, mit der Emanation gesättigt, zur Untersuchung im Elektroskop gelangte. Alle diese Quellen erwiesen sich als aktiv; sie enthalten alle — mit Ausnahme der Elisabethquelle — die Radiumemanation, aber kein Radium. Das Wasser der Moskauer Wasserleitung ist gleichfalls aktiv, aber seine Aktivität ist 18 Mal geringer als die Aktivität der Narsanquelle.

Ausserdem wurden noch sieben Arten der bekanntesten Moorbäder aus Süd- und Ostrussland auf ihre Aktivität untersucht. Die Untersuchung wurde nach zwei Methoden ausgeführt. Nach der ersten Methode wurde das getrocknete (bei 150—200^0) Moor in einem geräumigen Ballon mit einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei entwickelten sich reichlich Gase, welche nach Befreiung von Wasserdampf, HCl und H_2S in den Apparat eingeführt und auf ihre Ionisation untersucht wurden. Bei der Anwendung der zweiten Methode wurde das getrocknete Moor als Ganzes im Apparat nach dem Verfahren von Elster und Geitel untersucht. Alle untersuchten Arten der Moorbäder erwiesen sich als mehr oder weniger radioaktiv; am stärksten radioaktiv ist das Moor aus dem Tumbukansee (einem Salzsee in der Nähe von Piatigorsk im nördlichen Kaukasus) aus Münaki (einem Krimschen Liman). Ihre Aktivität ist jedoch 6 mal schwächer als die Aktivität des berühmten Fango. In einigen Fällen wächst die Ionisation am Anfang in den ersten Stunden, in den anderen Fällen ist sie innerhalb einiger Stunden konstant, um später regelmässig abzunehmen. Die Abnnhme der Radioaktivität folgt auch in diesen Fällen dem angeführten Exponentialgesetz, wobei λ in den Grenzen zwischen 0,0116 und 0,0215 schwankt. Da die Zeitperiode, während welcher die Beobachtungen fortgesetzt wurden, nur einige Stunden

betrug, können diese Zahlen nicht als genau angesehen werden. Sie kommen hinsichtlich ihrer Grössenordnung der Radiumemanation genügend nahe, und es ist daher erlaubt anzunehmen, dass die Emanation der Moorbäder wahrscheinlich vom Radium stammt. Ihre Aktivität nimmt mit der Zeit langsam ab. Wahrscheinlich ist in den untersuchten Moorbädern ausser Ra auch noch Th anwesend.

Zum Schluss werden die Resultate der Messungen von Herrn Lisicin mitgeteilt, welche an einer grossen Anzahl von Moorbädern, Erden und Bodenarten ausgeführt wurden. Die erste Stelle in bezug auf ihre Radioaktivität nimmt das Moor aus Tschita (Sibirien) ein; es ist 2,7 mal weniger aktiv als Fango. Dann folgen die Schwarzerde und Tone aus dem Gouvernement Tula: 4 mal schwächer als Fango. Auch die Erde aus dem Moskauer Gouvernement erwies sich aktiv. Inaktiv hingegen ist das Moor aus dem Tschokraksee in der Krim.

Es ist schliesslich zu bemerken, dass sowohl Moor wie auch Erde im feuchten Zustand weniger aktiv sind als im getrockneten, was durch die geringere Beweglichkeit der Ionen in der feuchten Luft und schlechtere Verteilung der feuchten Erde erklärt werden kann.

Moskau, Physikal. Lab. der Universität. Centnerszwer.

526. Castorina Trovato, G. — „*Sulla radioattivita des prodotti dell' Etna.*" (Über die Radioaktivität der Materialien des Ätna.) Il nuovo Cim., 10, Serie V, p. 198—202, 1905.

Mit zwei Typen von modifizierten Elster- und Geitelelektroskopen hat der Verf. die Produkte des Ätna untersucht und sie im allgemeinen radioaktiv gefunden. Die Aktivität ist für die Gesteine ganz gering, bedeutender für die Tuffsteine und am höchsten für die Pflanzenerden. Auf die Aktivität der letzteren üben die Erwärmung, die chemische Behandlung und das Tränken mit Wasser einen Einfluss aus. M. G. Levi.

527. Borgman, J. J. — „*Elektrizacija izolirovannago metalličeskago provodnika, nachodaščagosa v vozduchě vnutri metalličeskago cylindra, sojedinënnago s zemleju.*" (Elektrisierung eines isolierten Metalleiters, welcher sich in der Luft innerhalb eines mit der Erde verbundenen Metallzylinders befindet.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. **36** (2), p. 205 bis 218. 1904.

In einen Metallzylinder wurde ein sorgfältig isolierter Draht eingeführt, worauf der Metallzylinder mit der Erde und der Draht mit einem Elektrometer verbunden wurde. Man beobachtet unter diesen Umständen, dass der Draht sich ständig ladet, und diese Ladung wird den Blättchen des Elektrometers mitgeteilt. Die Ladung ist verschieden je nach dem Material des Zylinders und kann sogar ihr Zeichen wechseln. So ruft ein Bleizylinder im Draht ein Potential von + 0,479 V. hervor, Zink + 0,321 V., Aluminium + 0,318 V., Kupfer nur + 0,010 V., während Messing eine bedeutende negative Ladung von — 0,147 hervorruft.

Diese Erscheinungen können nach dem Verf. folgendermassen erklärt werden: Verf. hat schon im Jahre 1896 in Gemeinschaft mit Gerschun beobachtet, dass Zink aus der ionisierten Luft negative Ionen aufnimmt. Demnach bleibt die Luft positiv geladen und kann unter diesen Umständen ihre positive Ladung an einen darin befindlichen Metalleiter abgeben. Die Wirkung verschiedener Metalle hängt auch vom Zustand ihrer Oberfläche ab.

St. Petersburg, Physikal. Lab. d. Universität. Centnerszwer.

528. **Borgman**, J. J. — „*Elektrizacija izolirovannago provodnika, nachodiaščagosia v vozduchě vnutri metalličeskago cylindra, sojedinënnago s zemlëju. II.*“ (Elektrisierung eines isolierten Leiters, welcher sich in der Luft in einem mit der Erde verbundenen Metallzylinder befindet. II. Mitteilung.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37 (2), p. 159—173, 1905.

Ähnliche Versuche, wie die vom Verf. beschriebenen (vgl. vorstehendes Ref.) sind von Mc Lennan und Burton ausgeführt worden. Die Deutung ihrer Versuche und die Richtigkeit ihrer Schlussfolgerungen sind aber nicht einwandsfrei. Um die Widersprüche zwischen ihren und eigenen Beobachtungen aufzuklären, hat Verf. seine Versuche wiederholt, wobei das ganze der Elektrisierung unterworfene System vollständig homogen war, d. h. nur aus einem Metall (Messing) bestand.

Es ist zu beachten, dass die Selbstelektrisierung auch im Elektrometer auftritt. Verbindet man das eine Quadrantenpaar mit der Erde, während das andere Paar, welches mit dem Leiter in Verbindung steht, isoliert bleibt, so bemerkt man, dass das Blättchen des Elektrometers, welches auf 100 V. geladen ist, langsam sich verschiebt und zwar nach derjenigen Seite hin, welche einer negativen Ladung des Quadrantenpaares entspricht. Nach einigen Stunden bleibt dieser Ausschlag des Elektrometers konstant.

Verbindet man dann das Elektrometer mit einem isolierten Draht, welcher sich in einem mit der Erde verbundenen Metallzylinder befindet, so bemerkt man neuerdings eine Verschiebung des Elektrometerblättchens. Der Ausschlag hängt von der Natur des Materials des Zylinders ab. Zieht man von dieser Grösse den Ausschlag, welches das unverbundene Elektrometer für sich zeigt, ab, so findet man, dass alle Metalle, wie Blei, Zinn, Zink, Aluminium, Kupfer, Eisen und auch Messing in den Draht eine positive Ladung erzeugen, während Koks und einige Sorten Moor den Draht negativ laden.

Die in der vorigen Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen sind also dahin zu berichtigen, dass — nach Abzug der Selbstelektrisierung des Elektrometers — auch das Messing im Draht eine positive Ladung erzeugt.

Die Zeitdauer der Ladung ist grösser, wenn im Zylinder frisch eingeleitete Luft vorhanden ist. Je länger aber die Luft im Zylinder verweilt hatte, um so schneller tritt der Endausschlag ein. Die positive Ladung des Drahtes wächst mit der Zeit.

Alle diese Tatsachen können durch die Annahme erklärt werden, dass in der im Zylinder eingeschlossenen Luft eine Elektrisierung durch die von der Oberfläche dieses Zylinders ausgesandten α- oder β-Strahlen stattfindet. Ist diese Annahme richtig, so fällt es nicht schwer, aus ihr in einfacher Weise die atmosphärische Elektrizität zu erklären.

St. Petersburg, Physik. Inst. d. Universität. Centnerszwer.

529. **Carnazzi**, P. — „*Dilatazione e compressibilita delle miscele.*“ (Ausdehnung und Kompressibilität der Gemenge.) Il nuovo Cim., 9, Serie V, März 1905.

Der Verf. hat den Ausdehnungskoeffizienten zwischen 10° und 50 und den Kompressibilitätskoeffizienten zwischen 1 Atm. und 1000 Atm. von Mischungen von Amylalkohol und Aceton und Amylalkohol und Benzol bestimmt. Der Ausdehnungskoeffizient, der dilatometrisch bestimmt wurde, nimmt mit der Temperatur wie bei den gewöhnlichen einfachen Flüssig-

keiten zu; fügt man der Komponente, welcher ein grösserer Ausdehnungskoeffizient zukommt, wachsende Mengen der anderen Komponente hinzu, so nimmt der Koeffizient allmählich, aber nach keinem additiven Gesetz ab. Die Kompressibilität wird nach einer vom Verf. schon beschriebenen Methode (Nuovo Cim., 1903, p. 180) bestimmt. Der Kompressibilitätskoeffizient nimmt mit steigendem Druck ab und für verschiedene Proportionen der Komponenten findet auch in diesem Falle die Änderung des Koeffizienten nach keinem additiven Gesetz statt. Der Verf. erklärt die Resultate seiner Versuche durch die Kontraktion, welche beim Mischen der untersuchten Flüssigkeiten deutlich zu beobachten ist.

Siena, Physik. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

530. **Mitkiewicz**, W. — „*O voltowoj dugě.*" (Über den Voltaschen Lichtbogen.) Jzw. St. Petersb. Polit. Inst., Bd. 4, p. 5—73, 1905.

In vorliegender Abhandlung stellt Verf. die allgemeinen Resultate seiner ausgedehnten Experimentaluntersuchungen über die Natur des Voltaschen Lichtbogens zusammen, über welche er im einzelnen bereits, früher berichtet hatte. (Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., physik. Teil, Bd. 34 p. 17, 223, 229; Bd. 35, p. 507, 675; Bd. 36, p. 13, 65, 259.) Der Voltasche Lichtbogen bildet einen besonderen Fall des Durchgangs des elektrischen Stromes durch eine Gasphase, die sich zwischen erhitzten Elektroden befindet. Die in ihm herrschende sehr hohe Temperatur wird hauptsächlich durch die starke Wärmeentwickelung an der Anode bedingt, nämlich an der Berührungsstelle des Lichtbogens mit derselben, an welcher sich der sog. „Krater" ausbildet. Um den Mechanismus des Voltaschen Lichtbogens aufzuklären, war es also notwendig, zunächst die einfacheren Fälle des Durchgangs des elektrischen Stromes zwischen erhitzten Elektroden eingehender zu untersuchen. Zu diesem Zwecke eignet sich besonders der sog. „Edissonsche Effekt", welcher darin besteht, dass wenn in unmittelbarer Nähe eines erhitzten Kohlenfadens einer elektrischen Glühlampe ein isolierter Leiter angebracht wird, den man abwechselnd mit der Anode oder Kathode des Kohlenfadens verbindet, — durch diesen Leiter ein elektrischer Strom hindurchgeht, welcher im ersten Falle ziemlich stark, im zweiten aber sehr schwach ist. Nach J. J. Thomson rührt dies daher, dass die von der erhitzten Kathode ausgestrahlten Elektronen den isolierten Leiter negativ laden, weshalb zwischen ihm und der Kathode kein bedeutender Potentialunterschied bestehen und somit auch kein stärkerer Strom durch den Nebenleiter fliessen kann, wenn derselbe mit der Kathode verbunden wird.

Verf. zeigte nun (Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., physik. Teil, Bd. 35, p. 678), dass man den Edissonschen Effekt auch bei atmosphärischem Drucke in der Luft hervorrufen kann, wenn nur der Kohlenfaden stärker erhitzt wird. Dabei beobachtete er, dass so lange der Primärstrom schwach blieb (ca. 2 Amp.), auch die Stromstärke in dem Nebenleiter sehr klein (ca. 0,2 Milliamp.) und unabhängig davon war, ob derselbe mit der Anode oder Kathode des Kohlenfadens verbunden wurde. Steigerte man aber die Stromstärke der Primärleitung, so stieg auch die Intensität des Stromes in dem isolierten Leiter, so lange derselbe mit der Anode verbunden war, blieb aber unverändert klein bei Verbindung mit der Kathode.

Wird der erhitzte Kohlenfaden plötzlich an irgend einer Stelle unterbrochen, so geht trotzdem an dieser Unterbrechungsstelle zwischen seinen beiden Enden ein sehr schwacher elektrischer Strom hindurch, welcher

durch die Ionen der Luft transportiert wird. Erhitzt man die Kathode der Unterbrechungsstelle auf genügend hohe Temperatur, so sendet sie ihrerseits Elektronen aus, die sich unter dem Einflusse des elektrischen Feldes nach der Anode bewegen, und auf solche Weise bedeutende Elektrizitätsmengen nach derselben herübertragen. In diesem Falle wird der Transport der Elektrizität zwischen den Elektroden sowohl durch Ionen wie auch Elektronen bewerkstelligt. Je höher aber die Temperatur der Kathode wird, um so mehr wird der Elektronenstrom vorherrschen. Dies ist gerade der Fall in dem Voltaschen Lichtbogen. Der sich in demselben abspielende Prozess besteht hauptsächlich in einem Elektronenstrom, welcher von der hocherhitzten Kathode des Lichtbogens ausgesandt wird. Diese Auffassung des Voltaschen Lichtbogens wurde gleichzeitig von J. J. Thomson, J. Stark und dem Verf. (vgl. Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., physik. Teil, Bd. 35, p. 507) ausgesprochen. Nach derselben bildet die hohe Temperatur der Kathode die Hauptbedingung des Zustandekommens eines Voltaschen Lichtbogens. Die Temperatur der Anode spielt hierbei keine wesentliche Rolle. Tatsächlich ist die Temperatur der Anode in einem Voltaschen Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden bedeutend höher (ca. 3500°) als diejenige der Kathode (ca. 2700°). Dies rührt aber einzig und allein von dem heftigen Bombardement der Elektronen, dem dieselbe ausgesetzt ist. Die kolossale kinetische Energie der Elektronen wird dabei in Wärmeenergie umgesetzt und erzeugt jene hohen Temperaturen, bei denen bereits Kohlenstoff verdampft, was zur Bildung sog. Krater an dem Anodenende führt.

Die Temperatur des Lichtbogens selbst soll nach Rossetti sogar diejenige der Anode übertreffen (ca. 4800°), was Verf. durch den bedeutenden Wiederstand zu erklären versucht, den die Gase und Dämpfe dem Kathodenstrom darbieten (Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., physik. Teil, Bd. 35, p. 522). Die bedeutende Temperatur der Extremität der Kathode (ca. 2700°) soll teilweise von der Berührung derselben mit den auf 4800° erhitzten Gasen des Lichtbogens, teilweise aber auch von der Kondensation der Kohlendämpfe an ihrer Oberfläche herstammen. Übrigens sind diese Gase und Dämpfe noch ionisiert. Die positiven Ionen strömen nach der Kathode, der sie ihre kinetische Energie in Gestalt von Wärme abgeben. J. J. Thomson meinte sogar, dies wäre die Hauptursache der Erhitzung der Kathode. Dem entgegen zeigt Verf. durch besondere Versuche, dass dies nicht der Fall sein kann, was übrigens schon hieraus erhellt, dass die kinetische Energie der positiven Ionen höchstens den 2000sten Teil derjenigen der Elektronen ausmacht.

Der von der Kathode ausgehende Elektronenstrom besitzt eine kolossale kinetische Energie. Er muss also imstande sein, auch sichtbaren mechanischen Druck auszuüben. Dass dies tatsächlich der Fall ist, kann an einem Lichtbogen demonstriert werden, den man in evaquierten Gefässen zwischen einer grossen Quecksilberoberfläche und einer senkrecht gegen dieselbe gerichteten Kohlenelektrode überspringen lässt. Macht man das Quecksilber zur Anode, so bilden sich an dessen Oberfläche Vertiefungen, — wird es zur Kathode, so bedeckt sich seine Oberfläche mit pockenartigen, nach oben zugespitzten Erhebungen.

Würde der elektrische Strom eines Lichtbogens ausschliesslich durch die Elektronen transportiert und sein gesamter Energiekonsum zur Erzeugung der kinetischen Energie jener Elektronen verbraucht, so müssten folgende Beziehungen bestehen: einerseits:

$$i = Ne,$$

falls i die Stromstärke des speisenden Stromes, e die Ladung eines einzelnen Elektrons, und N die Zahl derselben, die pro Sek. jeden beliebigen Querschnitt des Lichtbogens passieren, bedeuten; anderseits aber:

$$W = \tfrac{1}{2} N m v^2,$$

falls m die Masse eines einzelnen Elektrons, v seine Geschwindigkeit an der Anode und W Verbrauch des Lichtbogens an elektrischer Energie ist. Bedeutet ferner: $f = Nmv$ den Druck, welchen der Lichtbogen auf die Oberfläche der Anode ausübt, so folgt aus diesen drei Gleichungen:

$$v = \frac{2\,W}{f} \text{ und } \frac{e}{m} = \frac{2Wi}{f^2}.$$

Verf. bestimmte f sowohl nach einer eigenen wie nach der Dewarschen Methode und erhielt nach Einsetzung dieser Werte in obige Gleichungen

$$v = 1{,}86 \text{ bis } 3{,}0.10^8 \text{ und } \frac{e}{m} = 0{,}4 \text{ bis } 0{,}6.10^7 \text{ resp. } 0{,}8 \text{ bis } 1{,}56.10^7.$$

Diese Zahlenwerte für $\frac{e}{m}$ sind von derselben Grössenordnung, wie sie von J. J. Thomson, Kaufmann, Simon, Wiechert u. a. für die Kathodenstrahlen gefunden wurden, dagegen die Geschwindigkeitsgrössen (v) erweisen sich ca. zehnmal kleiner als diejenigen der Kathodenstrahlen. Damit ist endgültig bewiesen, dass der ganze Elektrizitätstransport in einem Voltaschen Lichtbogen, ebenso wie in einer Crookesschen Röhre durch Elektronen bewerkstelligt wird.

Nachdem Verf. durch mannigfaltige Versuche nachgewiesen hatte, dass die hohe Temperatur der Kathode tatsächlich eine wesentliche Bedingung des Zustandekommens eines Voltaschen Lichtbogens bildet, diskutiert er noch eingehend die viel umstrittene Frage nach der Existenz einer elektromotorischen Gegenkraft in dem Lichtbogen (Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., physik. Teil, Bd. 34, p. 223; Bd. 36, p. 13).

Die neuesten Forschungen auf dem Gebiete der Elektrizität haben erwiesen, dass hocherhitzte Metalle und ebenso Kohle, selbsttätig negative Elektronen ausstrahlen. Irgend eine Kraft treibt die Elektronen von den erhitzten Leitern und je höher die Temperatur dieser letzteren ist, um so grösser wird auch jene Kraft, die man als eine elektromotorische bezeichnen darf. In dem Voltaschen Lichtbogen hat man zwei hocherhitzte Elektroden, es müssen also an den Berührungsstellen derselben mit dem Lichtbogen zwei EMK. auftreten. Die EMK. an der Kathode treibt die negativen Elektronen nach der Anode, wirkt also in der Richtung des elektrischen Hauptstromes. Die EMK. an der Anode, welche bekanntlich eine höhere Temperatur als die Kathode aufweist, treibt die Elektronen nach der Kathode, wirkt also dem Hauptstrom entgegen. Der Unterschied dieser beiden EMK. ist nichts anderes als die sog. „elektromotorische Gegenkraft" des Lichtbogens. Da nach der Unterbrechung des Lichtbogens der Temperaturunterschied zwischen der Anode und Kathode sich ausserordentlich schnell ausgleicht, so kann auf gewöhnlichem galvanometrischem Wege die Existenz dieser elektromotorischen Gegenkraft nicht nachgewiesen werden. Wird aber gleichzeitig mit der Unterbrechung des Lichtbogens auch die eine der heissen Elektroden durch eine kalte ersetzt, so gelingt es, die Existenz einer EMK. an der zweiten erhitzten Elektrode nachzuweisen. Neben diesem qualitativen Nachweis hatte Verf. auch den Betrag der resultierenden elektromotorischen Gegenkraft nach einem einwands-

freien Verfahren bestimmt, und im Falle gewöhnlicher Kohlenelektroden = 12 Volt gefunden.

Aus diesen Untersuchungen folgert Verf., dass die kleinste EMK., die zur Hervorbringung und Unterhaltung eines Voltaschen Lichtbogens notwendig ist, wenigstens so gross sein muss, um die Temperatur der Kathode auf der nötigen Höhe aufrecht zu erhalten und zugleich die elektromotorische Gegenkraft des Lichtbogens zu überwinden. Diese letztere kann aber durch künstliche Erwärmung der Kathode beliebig klein gemacht werden. Demnach kann auch ein Voltascher Lichtbogen durch eine beliebig kleine EMK. hervorgebracht werden. v. Zawidzki.

531. Biernacki, W. — *„Priměnenie polutěnevago analizatora pri izslědowanii elliptičeski polarizovannago světa.“* (Anwendung des Halbschattenanalysators bei der Untersuchung des elliptisch polarisierten Lichtes.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37 (2), p. 174—179, 1905.

Zum Zwecke der Vergrösserung der Genauigkeit der Messungen wendet der Verf. das Prinzip der Halbschattenapparate an. Das Diaphragma des Kollimators ist durch eine kreisrunde Öffnung ersetzt. Die Hälfte des Gesichtsfeldes ist durch die Laurentsche Platte verdeckt, welche sich zwischen dem Nikol und dem Kompensator befindet. Das Okular ist durch ein kleines Fernrohr mit einem Fadenkreuz ersetzt. Die Abweichungen der Ablesungen betragen im Mittel nur ± 0,5′.

Warschau, Physik. Lab. des Polytechn. Instituts.

Centnerszwer.

Stöchiometrie.

532. Lussana, S. — *„A proposito di uno studio recente sul calore specifico dei gas.“* (Bemerkungen zu einer neueren Arbeit über die spezifische Wärme der Gase.) Il nuovo Cim., 10, Serie V, Sept. 1905, p. 192—195.

Die Herren Holborn und Austin sind in einer Arbeit über denselben Gegenstand zu dem Schluss gelangt, „dass man nicht mit Bestimmtheit schliessen kann, dass die spezifische Wärme der einfachen Gase mit wachsender Temperatur zunimmt“. Auf Grund der Resultate der erwähnten Herren aber, sowie jener von seinen zahlreichen früheren Versuchen (Nuovo Cim., 1894, 1895, 1896, 1897, 1898; Atti Istit. Veneto, 1896, 1897) und theoretischen Betrachtungen hält der Verf. diesen Schluss für unrichtig und meint, dass alle letzten Forschungen auf dem Gebiet der spezifischen Wärmen der Gase zu den zwei Gesetzen, die er als erster formulierte, führen müssen:

1. Für alle Gase nimmt Cp mit wachsendem Druck bis zu einer bestimmten Grenze zu und dann ab. Das Maximum entspricht einem Druck, welcher um so kleiner ist, je mehr das Gas von dem Boyle-Mariotteschen Gesetz abweicht.
2. Cp nimmt mit wachsender Temperatur zu oder ab, je nachdem das Gas mehr oder weniger von der Verflüssigungstemperatur entfernt ist. Die Änderung von Cp beim Ändern des Druckes ist desto grösser, je höher der Druck ist.

Siena, Phys. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

533. Wöhler, Lothar. — *„Die Molekulargrösse der Knallsäure.“* Chem. Ber., Bd. 38, p. 1351—1359, 1905.

Die noch immer zweifelhafte Molekulargrösse der Knallsäure konnte dadurch bestimmt werden, dass es gelang für die Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung wasserfreies Natriumfulminat zu gewinnen aus dem Quecksilbersalz und Natriumamalgam in Alkoholsuspension. Da die Hydrolyse des Salzes beim Lösen in Wasser belanglos ist, so ergab sich als Molekulargewicht aus der Gefrierpunktserniedrigung, unter Berücksichtigung des Abnormitätsfaktors für 1 + 1wertige Salze in $^2/_{10}$—$^1/_{10}$ n-Lösungen 64,5. Der Formel CNONa entspricht das Molekulargewicht 65,1, woraus als Konstitutionsformel für die Säure folgt: C = N — OH. Bestätigt wurde die Monobasizität der Säure durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes unter Anwendung der Ostwald-Waldenschen Regel. Die von L. Wöhler und Theodorovits (Chem. Ber., Bd. 38, p. 1345) gefundene Tatsache, dass nur aus Substanzen mit mehr als einem Kohlenstoffatom sich durch HNO_3 und Quecksilber Fulminat erzeugen lässt, wird durch Zwischenbildung einer Nitrosoverbindung der Alkohole und Aldehyde gedeutet.

Autoreferat.

534. Gallardo, A. — „*Les propriétés des colloïdes et l'interprétation dynamique de la division cellulaire.*" C. R., t. 142, p. 228—230, 1906.

L'auteur montre que la théorie des solutions colloïdales de J. Perrin (C. R., t. 137, p. 564) permet d'expliquer ces phénomènes en se basant par exemple sur les répulsions mutuelles des électrons au sein du granule.

C. Marie.

535. Speranskij, A. W. — „*Ob uprugosti parov tverdych rastvorov.*" (Über den Dampfdruck fester Lösungen.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 186—213, 1905.

Der Inhalt der Abhandlung ist nach den deutschen Auszügen schon referiert worden (vgl Centralbl. 1, 258, 1904 und 2, 743, 1905). Es seien daher in Anbetracht der Wichtigkeit dieser Frage aus der ausführlichen Mitteilung noch die Zahlenangaben nachgetragen. Unter t sind die Temperaturen, unter P die Dampfdrucke in mm Öl (sp. Gewicht = 0,8812 bei 0°) angegeben.

Naphthalin + β-Naphthol

Mol % Naphthol:	0	14,6	17,3	24,6	33,6	46,3	72,2	79,8	100
t = 60° P =	19.2	17,4	17,7	16,3	15,1	12,4	9,2	10,0	—
65°	29,7	26,7	27,0	25,2	23.1	19,1	13.5	14,3	—
70°	45,1	40,4	40,6	38,3	31,8	29.0	19.9	20.1	—
75°	67,5	60,1	60,0	57,3	51,7	43.5	29,0	28,0	—
80°	99,4	88,2	87,6	84,6	75,7	64,1	41,8	38,5	1,2

$p\text{-}C_6H_4ClBr + p\text{-}C_6H_4Br_2$

Mol % $p\text{-}C_6H_4Br_2$:	0	10,7	18,0	24,5	33,7	44,7	100
t = 50,3 P =	35,1	—	30,2	—	24,3	24,7	8,4
55,3	52,6	—	45,4	—	37,3	36,6	13,9
60,3	76,8	72,5	66,1	63,5	56,2	54,4	20,7
64,25	101,6	96,0	88.1	84,1	75.6	71,9	—

$p\text{-}C_6H_4Cl_2 + p\text{-}C_6H_4Br_2$

Mol % $p\text{-}C_6H_4Br_2$:	0	21.0	30.0	36.4	49.1	75.6	100
t = 35,3 P =	27.9	20,2	20.3	20.8	18,0	12.5	—
40,3	44.3	32.9	31.9	32,4	28,5	—	—
45,3	68,7	52,1	48,9	50,4	44,2	30.0	5.0
50,3	104.5	80.5	74.2	76,8	66.3	43.9	8.4
56,3	—	—	—	122.6	106.4	—	—

Die Dampfdruckkurven im System p-C_6H_4ClBr + p-$C_6H_4Br_2$ sind annähernd geradlinig. Im System p-$C_6H_4Cl_2$ + p-$C_6H_4Br_2$ fügen sich die Dampfdrucke der verdünnten Lösungen dem additiven Gesetz; in konzentrierten Lösungen treten indessen bedeutende Abweichungen auf: die beobachteten Dampfdrucke sind immer grösser als die berechneten (positive Dampfdruckkurve).

Das Molekulargewicht des β-Naphthols in Naphthalin beträgt 245 bis 257 (theor. 154). Das Molekulargewicht des p-$C_6H_4Br_2$ in p-C_6H_4ClBr 307 bis 341 (theor. 235). Das Molekulargewicht desselben Körpers in p-$C_6H_4Cl_2$ hingegen berechnet sich nur zu 180—215. Centnerszwer.

536. Biron, E. — *„Izslědovanie chlorostannatov tipov $\overset{I}{Me_2}SnCl_6$ i $\overset{II}{Me}SnCl_6$. III. Gidroliz chlornago olova."* (Untersuchung der Chlorostannate vom Typus: $\overset{I}{Me_2}SnCl_6$ und $\overset{II}{Me}SnCl_6$. III. Hydrolyse des Zinnchlorids.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 963—993, 1905.

Die Hydrolyse des Zinnchlorids in wässriger Lösung ist qualitativ mit Hilfe der Reagenzien auf meta- und para-Zinnchlorid und quantitativ mit Hilfe der Leitfähigkeit studiert worden. Diese Untersuchungen, welche die analogen Untersuchungen von Foster, Kohlrausch und Kowalewski ergänzen, ergaben ein folgendes Schema der Hydrolyse des Zinnchlorids, welches dem von van Bemmelen vorgeschlagenen sehr ähnlich ist.

Die Hydrolyse des Zinnchlorids kann in zwei Stufen getrennt werden. Der ursprüngliche (primäre) hydrolytische Prozess verläuft sehr rasch bei der Auflösung des Zinnchlorids in Wasser, während später ein langsamer hydrolytischer Prozess einsetzt, welcher eine fortschreitende Veränderung der Zinnchloridlösungen mit der Zeit hervorruft.

Die primäre Hydrolyse kann durch eine begrenzte Reaktion von der Formel:
$$SnCl_4 + (n + 2)H_2O \rightleftarrows SnO_2 \cdot nH_2O + 4HCl,$$
ausgedrückt werden. Die dabei entstehende Zinnsäure bleibt in Lösung in Form von Verbindungen, welche als α-Oxychloride bezeichnet werden können. Als Derivat dieser α-Oxychloride kann die von Pfeiffer beschriebene Verbindung:
$$SnCl_3(OH) \cdot H_2O \cdot (C_2H_5)_2O,$$
angesehen werden. In konzentrierten Lösungen bleibt die Hydrolyse auf dieses Stadium beschränkt: mit der Zeit tritt keine Reaktion auf β-Zinnsäure auf, und die Leitfähigkeit bleibt unverändert.

In Lösungen von mittlerer Konzentration tritt langsam ein weiterer hydrolytischer Vorgang auf: α-Oxychloride verwandeln sich allmählich in die Derivate der β-Zinnsäure und in die β-Oxychloride. Es findet eine Polymerisation der Zinnsäure statt, wobei Oxychloride mit einem geringen Gehalt an Chlor entstehen. Die hierbei auftretende freie Salzsäure bewirkt eine Steigerung der Leitfähigkeit der Lösungen. Dabei bildet sich sowohl das meta-Zinnchlorid (nach der Terminologie von Angel), wie auch Produkte, welche Eigenschaften zwischen denjenigen des meta- und des para-Zinnchlorids aufweisen. Fügt man zur Lösung von Zinnchlorid Salzsäure hinzu, so wird der langsame hydrolytische Prozess angehalten, weil die β-Oxychloride in Gegenwart eines Überschusses an Salzsäure nicht beständig sind, und sich allmählich in die Derivate der α-Zinnsäure zurückverwandeln. Sehr verdünnte Lösungen liefern keine β-Oxychloride, sondern scheiden die mehr oder weniger kondensierte β-Zinnsäure ab.

St. Petersburg, Chem. Labor. der Universität.

Autoreferat (übersetzt von Centnerszwer).

537. Biron, E. — „*Izslědovanie chlorostannatov tipov* $\overset{I}{Me_2}SnCl_6$ *i* $\overset{II}{Me}SnCl_6$. *IV. Dissociacija chlorostannatov v vodnych rastvorach.*" (Untersuchung der Chlorostannate vom Typus: $\overset{I}{Me_2}SnCl_6$ und $\overset{II}{Me}SnCl_6$. IV. Die Dissoziation der Chlorostannate in wässriger Lösung.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 994—1036, 1905.

Nach den früher beschriebenen Methoden (vgl. vorstehendes Ref.) ist die Hydrolyse des Zinnchlorids in Gegenwart anderer Metallchloride untersucht worden. In Lösungen von mittlerer Konzentration (0,25 bis 0.75 Mol. pro Liter) wird die langsame Hydrolyse des Zinnchlorids durch die Gegenwart der Metallchloride angehalten. Eine Diskussion der beobachteten Erscheinungen macht folgende Erklärung wahrscheinlich. In der Lösung findet Bildung von Chlorostannaten statt, welche teilweise in ihre Komponenten zerfallen sind. Diese Chlorostannate unterliegen selbst keiner Hydrolyse aber sie verlangsamen die Hydrolyse des in der Lösung im freien Zustand vorhandenen Zinnchlorids. Die Chlorostannate verschiedener Metalle sind in verschiedenem Grade dissoziiert.

Als charakteristisch für jedes Chlorostannat erscheint die Grösse der täglichen Erhöhung der Leitfähigkeit: $+\triangle k$, welche relativ umso kleiner ist, je grösser die vom gegebenen Chlorostannat in Lösung vorhandene Menge ist. Ist genügend von diesem letzteren in der Lösung vorhanden, so werden die Werte von $\triangle k$ innerhalb eines längeren Zeitraumes konstant, d. h. die Hydrolyse des Zinnchlorids geht mit einer konstanten Geschwindigkeit vor sich. Auf diese Weise lässt sich auf Grund der Kenntnis von $\triangle k$ der Dissoziationsgrad der Chlorostannate in Lösung beurteilen. Folgende Chlorostannate wurden in dieser Hinsicht untersucht: Li, Na, K, NH_4, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni und Cu.

St. Petersburg, Chem. Labor. der Universität.

Autoreferat (übersetzt von Centnerszwer).

538. Biron, E. — „*Izsledovanie chlorostannatov tipov:* $\overset{I}{Me_2}SnCl_6$ *i* $\overset{II}{Me}SnCl_6$. *V. Raspredělenie chlornago olova meždu dvumia chloristymi metallami.*" (Untersuchung der Chlorostannate vom Typus: $\overset{I}{Me_2}SnCl_6$ und $\overset{II}{Me}SnCl_6$. V. Verteilung des Zinnchlorids zwischen zwei Metallchloriden.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 1036—1063, 1905.

Die Verdrängung des Kobaltchlorids aus der wässerigen Lösung seines Chlorostannats durch die Chloride des Lithiums, Kaliums und Zinks wurde untersucht. Die spektrophotometrische Methode wurde angewandt. Ihre Anwendung beruhte auf der Tatsache, dass die Extinktionskoeffizienten des Kobaltchlorostannats von den Extinktionskoeffizienten des Kobaltchlorids verschieden sind.

Mit Hilfe der Verteilungskoeffizienten des $SnCl_4$ zwischen Kobaltchlorid einerseits und den Chloriden des Lithiums, Kaliums und Zinks anderseits ist es gelungen, die relativen Verwandtschaftszahlen dieser vier Metallchloride gegenüber dem Zinnchlorid zu berechnen, wobei die dem Lithiumchlorid entsprechende Zahl gleich eins gesetzt wurde. Nun muss aber der Dissoziationsgrad der Chlorostannate den Verwandtschaftskoeffizienten der Metallchloride zum Zinnchlorid umgekehrt porportional sein. Auf diese Weise war es möglich, die Schlussfolgerungen der vorigen Abhandlung (vgl. vorst. Ref.) hinsichtlich der Abhängigkeit der Grösse von $\triangle k$ vom Dissoziations-

grad der Chlorostannate zu prüfen. Es erwies sich, dass die auf spektrophotometrischem Wege gefundenen Verwandtschaftskoeffizienten und die relativen Grössen von $\frac{1}{\Delta k}$ mit einander genügend gut übereinstimmen.

Auf Grund dieser Messungen ist die folgende Tabelle der Verwandtschaftskoeffizienten der Metallchloride zum Zinnchlorid entstanden.

Li:	k = 1,00	Ca:	k = 0,71
Na:	0,62	Sr:	0,75
K:	0,48	Ba:	0,80
NH_4:	0,59		
Mg:	k = 0,80	Mn:	k = 0,62
Zn:	0,16	Co:	0,80
Cd:	0,06	Ni:	0,76
		Cu:	0,48

Eine Diskussion dieser Zahlen führt zur Aufstellung folgender Regelmässigkeiten:

1. Die Verwandtschaft der Chloride der Elemente der ersten und zweiten Gruppe des Mendelejevschen Systems zum Zinnchlorid wächst in den paarigen Reihen mit steigendem Atomgewicht; in den unpaarigen Reihen fällt sie mit steigendem Atomgewicht.
2. Die Verwandtschaft zum Zinnchlorid ist bei denjenigen Metallchloriden grösser, welche auch zum Wasser eine grössere Verwandtschaft aufweisen.
3. Diejenigen Metallchloride, welche komplexe Anionen bilden, weisen nur eine geringe Verwandtschaft zum Zinnchlorid auf.

St. Petersburg, Chem. Lab. d. Universität.

Autoreferat (übersetzt von Centnerszwer).

539. Biron, E. — *„Izslědovanie chlorostannatov tipov $Me^I_2SnCl_6$ i $Me^{II}SnCl_6$.“* (Untersuchung der Chlorostannate vom Typus: $Me^I_2SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$.) Diss. Petersburg, 1905, 158 S.

In dieser Dissertation fasst der Verf. seine unter demselben Titel im Žurn. russ. fiz.-chim. obšč., Bd. 36 und 37 veröffentlichten Arbeiten zusammen, über die im einzelnen vom Autor referiert wurde (vgl. dieses Centralbl., Bd. 2, Ref. 809 und 810; Bd. 3, Ref. 536—538).

Centnerszwer.

540. Dumanskij, A. W. — *„Kolloidalnaja gidrookisi železa. III. Vlijanie različnych solej na koagulaciju.“* (Kolloidales Eisenhydroxyd. III. Mitteilung. Einfluss verschiedener Salze auf die Koagulation.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 502—507, 1905.

Das kolloidale Eisenhydroxyd wurde durch Dialyse einer Auflösung von Ferriazetat dargestellt. Nach 43 Tagen wurden zwei Schichten erhalten: die obere war flüssig und enthielt 4,392 g Fe_2O_3 pro Liter; die untere war gelatinös und enthielt 4,096 g Fe_2O_3 im Liter. Die flüssige Form wurde mit Wasser verdünnt und zu den Versuchen über den Einfluss der Neutralsalze verwendet.

Zu der Auflösung des Kolloids, deren Leitfähigkeit bei 18° 3×10^{-6} betrug, wurden Lösungen verschiedener Salze hinzugefügt und die Leitfähigkeit gemessen. Dabei erwies sich, dass diejenigen Salze, welche das Kolloid niederschlagen, in der Kolloidlösung eine grössere Leitfähigkeit aufweisen, als im reinen Wasser (bei gleicher Verdünnung); hingegen

zeigen diejenigen Salze, denen die koagulierende Eigenschaft abgeht, durchweg eine geringere Leitfähigkeit, als im reinen Wasser. Zur ersten Gruppe gehören die Salze:

KNO_3, $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, KCl, $CuCl_2$, Na_2CO_2, $MgSO_4$, NH_4Cl.

Zur zweiten Gruppe gehören:

$Al(NO_3)_3$, $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, Fe_2Cl_6.

Um diese Erscheinungen zu erklären, nimmt Verf. an, dass das Kolloid aus in Wasser suspendierten Zellen besteht, deren Wände für die einen Salze durchlässig, für andere aber undurchlässig sind. Die letzteren bewirken die Koagulation, die ersten tun es nicht. Da die koagulierten Teilchen des Kolloides ihr eigenes Volum beanspruchen, so ist die wirkliche Konzentration des Salzes grösser als in reinem Wasser, und daher ist auch die Leitfähigkeit grösser. Dringt aber das Salz in das Kolloid ein, ohne eine Koagulation zu bewirken, so wird die Leitfähigkeit dadurch vermindert, da die Kolloide als schlechte Leiter das Salz isolieren.

Centnerszwer.

541. Robertson, P. W. — *„Studies in Comparative Cryoscopy. Part. III. The Esters in Phenol Solution.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1574 to 1584, 1905.

The esters in phenolic solution show an increase in molecular depression as the concentration increases. Esters of monobasic acids exhibit an initial association, the molecular depression decreasing to a minimum, and subsequently increasing as the solution becomes stronger.

The results obtained are displayed in a table, in which are included the following values:

The molecular depression for a fall of $^1/_2{}^0$ . . . ($\Delta_{1/2}$)
The molecular depression for a fall of 1^0 . . . (Δ_1)
The initial „rate“ of association (+ ve) . . . . (A)
The minimum value of molecular depression . . (Δ_m)
The depression in F. P. when minimum is reached (dT)
The „rate“ of association when — ve . . . . . ([A])

The esters are classified in six divisions:

1. ethyl esters of fatty acids,
2. alkyl acetates,
3. methyl esters and alkyl formates,
4. isomeric esters,
5. esters with long hydrocarbon chains,
6. esters of polybasic acids,

and these divisions are considered separately.

The author's conclusions are summarised as follows:

Phenol does not obey van't Hoff's law of solution.

1. The monobasic esters in phenol solution
   I. have a high initial molecular depression,
   II. have a negative „rate“ of association,
   III. associate slightly in dilute solutions, showing a minimum molecular depression.
2. Esters with more than one carboxy-alkyl group have a greater initial molecular depression and a higher negative „rate“ of association.
3. The association of methyl esters and alkyl formates is greater than that of their isomerides and immediate homologues.

4. Esters of high molecular weight have a considerable initial association, which is almost identical for those compounds with the same number of atoms in the hydrocarbon chain.
5. Irregularities in molecular depression, and the negative „rate“ of association are probably due to the tendency of phenol to from molecular complexes.
6. These irregularities disappear in the case of thymol, guaiacol, and o-nitrophenol which are not so strongly associated as phenol.

E. W. Lewis.

542. Tanret, C. — *„Bemerkung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 692. 1905.

Der Verf. bringt seine Untersuchungen über Multirotation in Erinnerung, die nach seiner Meinung C. A. Jungius in seiner Abhandlung „Über die Umlagerung zwischen einigen isomeren Glukosederivaten und die Multirotation der Zuckerarten“ übersehen hat.

Verf. hat damals festgestellt, dass diejenige Zuckerform, deren Drehungsvermögen in Wasser erhalten bleibt, der er den Namen ε-Form beilegte, eine Art Gleichgewichtsgemisch der Modifikation α und β sei, aus der sich durch schnelle Kristallisation diese beiden gewinnen lassen. Mit Hilfe der Annahme dieser ε-Form lassen sich verschiedene sonst nicht deutliche Erscheinungen erklären.

A. Geiger.

Chemische Mechanik.

543. Bajkov, A. A. — *„O kontaktnych javlenijach w plameni pod vlijaniem tverdych těl.“* (Über die Kontakterscheinungen in der Flamme unter dem Einfluss fester Körper.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 156—169, 1905.

Bringt man in die nicht leuchtende Flamme eines gewöhnlichen Gasbrenners metallisches Platin, so erwärmt sich letzteres bis zu einer Temperatur, welche die eigentliche Temperatur der Flamme — unter günstigen Bedingungen — um einige hundert Grade übertrifft. Diese Erscheinung kann in einfacher Weise vermittelst eines elektrischen Pyrometers von Le Chatelier beobachtet werden: zu diesem Zweck wird das thermoelektrische Paar, welches aus einem Platin- und einem Rhodiumplatindraht besteht, einmal direkt, das andere Mal in einer für die Flammengase undurchdringlichen Hülle erwärmt.

Folgende Zahlen illustrieren das Verhalten des Platins als Blech, Draht oder Netz, des Quarzes und des Porzellans verschiedenen Flammen gegenüber.

I. Gasflamme.

Das Pyrometer war direkt in die Flamme eingeführt	1376°.
„ „ „ in einer Quarzhülle	1110°.
„ „ „ in einer Quarzhülle, und letztere in ein Platinrohr eingeführt	1211°.

II. Knallgasflamme.

Das Pyrometer war direkt in die Flamme eingeführt	1297°.
„ „ „ in einer Quarzhülle	1080°.

III. Kohlenoxydflamme.

Das Pyrometer war in einer Quarzhülle	824°.
„ „ „ in einer Quarzhülle, und letztere in ein Platinrohr eingeführt	979°.

Daraus geht hervor, dass die Temperatur der Flamme in Gegenwart von Platin höher liegt, als in Gegenwart von Quarz oder Porzellan. Dass es sich hier nicht um Erscheinungen der Wärmeleitung und Wärmestrahlung allein handelt, wird sowohl durch die Versuche bewiesen, in welchen das Pyrometer in ein Quarzrohr und letzteres in ein Platinrohr eingeführt war, wie auch dadurch, dass dieselbe Differenz auch dann eintritt, wenn die Flamme in ein eisernes oder tönernes Rohr eingeschlossen wird und auch wenn das Pyrometer mit und ohne Hülle nicht in die Flamme direkt, sondern in die Flammengase eingeführt wird.

Der Untschied in der Temperatur der Flamme bei Gegenwart verschiedener Körper in ihr muss also durch die Kontaktwirkungen dieser Stoffe auf die in der Flamme stattfindenden chemischen Prozesse verursacht werden. In der Tat ist ja seit den Versuchen von St. Claire Deville und von Konowalow bekannt, dass verschiedene feste Stoffe die Geschwindigkeit der Gasreaktionen vergrössern oder vermindern können.

Mit dieser Annahme steht jedoch folgende Tatsache im Widerspruch: Wickelt man die Quarzröhre, in welche das Pyrometer eingeschlossen ist, mit Platinnetz oder mit Platindraht um, so ist die Temperatur niedriger, als ohne Platinnetz oder Draht.

Pyrometer in der Quarzhülle	. . . .	984 °.
„ „ „ „	und Platinrohr . . .	1164 °.
„ „ „ „	mit Platinnetz umwickelt	930 °.
„ „ „ „	mit Platindraht umwickelt	942 °.

Um diesen sonderbaren Widerspruch zu erklären nimmt der Verf. an, dass, während Platin die Vereinigung von Gas mit Sauerstoff beschleunigt, Quarz die entgegengesetzte Reaktion: die Zersetzung der Verbrennungsprodukte begünstigt, — eine Annahme, welche nach Ansicht des Ref. mit den wohlbegründeten Gesetzen der Katalyse im Widerspruch steht, wonach derselbe Stoff welcher eine Reaktion beschleunigt, auch die entgegengesetzte Reaktion beschleunigen muss.

Jedenfalls geht aber aus den Versuchen hervor, dass wir die eigentliche Temperatur der Flamme nicht feststellen können; denn diejenige Temperatur, bis zu welcher in der gegebenen Flamme fremde Körper erhitzt werden, ist eine veränderliche Grösse, welche sowohl von der Natur des Fremdkörpers, wie auch von dem Verhältnis seiner Oberfläche zum Volum abhängt.

In dasselbe Gebiet gehört auch die bekannte Erscheinung, dass ein Porzellantiegel nie so hoch erhitzt wird wie ein Platintiegel. Sehr eklatant ist folgender Versuch: In einen kleinen Porzellantiegel wird eine Kupferspirale von ca. 0,5 g Gewicht hineingelegt, und der Tiegel in der Gasflamme erhitzt. Die Spirale schmilzt nicht. Setzt man aber den Porzellantiegel in einen Platintiegel ein, so schmilzt das Kupfer sofort zu einem Tropfen.

St. Petersburg, Metallurg. Lab. des Polytechn. Inst.

Centnerszwer.

544. v. **Zawidzki**, J. und **Centnerszwer**, M. — „*Über retrograde Mischung und Entmischung.*" Ann. d. Physik., Bd. 19, p. 426—431, 1906.

Bei der Vermischung zweier teilweise mischbaren Flüssigkeiten treten bekanntlich folgende Erscheinungen auf. Fügt man bei konstanter Temperatur zur Flüssigkeit A stufenweise die Flüssigkeit B hinzu, so tritt bei einem bestimmten Verhältnis die zweite Phase auf. Bei steigendem Zusatz von B vergrössert sich die Menge der zweiten Phase, während die erste Phase

stetig abnimmt und bei einem bestimmten Verhältnis B : A verschwindet. Das sind die bekannten Erscheinungen der „normalen Mischung und Entmischung."

In ternären Systemen treten bei Gegenwart von drei Phasen zwischen der kritischen Temperatur und der maximalen Entmischungstemperatur Erscheinungen der „retrograden Mischung und Entmischung", welche sich folgendermassen äussern. Fügt man zu einer Auflösung von C in der Flüssigkeit A die Auflösung von C in der Flüssigkeit B stufenweise hinzu, so tritt wiederum bei einem bestimmten Verhältnis B : A die zweite Phase auf. Bei steigendem Zusatz von (B + C) vergrössert sich zunächst die Menge der zweiten Phase, erreicht jedoch ein Maximum und verschwindet schliesslich wiederum. Je nachdem ob die zweite Phase oben oder unten auftritt, kann man von einer retrograden Entmischung „erster" und „zweiter" Art sprechen.

Die Analogie dieser Erscheinungen mit den Erscheinungen der retrograden Kondensation wird an der Hand von Diagrammen diskutiert.

Riga, Physik.-chem. Lab. des Polytechnikums.

Autoreferat (Centnerszwer).

545. **Sapožnikov**, A. — „*Svojstva směsej azotnoj i sěrnoj kislot. IV. Uprugosti i sostav parov azotnoj kisloty ud. w. 1,40 w směsach s 100%oj sěrnoj kislotoj.*" (Eigenschaften der Gemische der Salpeter- und Schwefelsäure. IV. Abhandlung. Dampfdruck und Zusammensetzung der Dämpfe in Gemischen von Salpetersäure vom sp. Gewicht 1,40 mit 100%iger Schwefelsäure.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 374 bis 381, 1905.

Dieses Centralbl., II, p. 459—461, 1905. Centnerszwer.

546 **Pušin**, N. A. — „*Koordinaty krivoj plavlenija, izměnenie objëma i teplota kristallizacii $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ w zavisimosti ot davlenija.*" (Koordinaten der Schmelzkurve, Volumänderung und Kristallisationswärme von $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ in ihrer Abhängigkeit vom Drucke.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 382—392, 1905. — Izv. S. Petersb. Polit. Inst., 2, p. 1—15, 1904.

Es wurden für verschiedene Temperaturen die Schmelzdrucke im Tammanschen Apparat gemessen. Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

Temperatur	58,7°	60,5°	62,2°	65,2°	67,1°	69,15°	71,0°	75,1°	78,1°
Druck	1	236	471	847	1093	1388	1675	2400	2900 kg

Die Resultate lassen sich durch die Formel

$$t = 58{,}7 + 0{,}00813\,p - 0{,}0000005\,p^2$$

ausdrücken. Durch Extrapolation ergibt sich, dass bei $t = 91^0$ und $p = 8000$ kg $\frac{dt}{dp} = 0$ wird. Da nach dem II. Hauptsatz

$$\frac{dt}{dp} = \frac{R}{T\Delta v}$$

(wo Δv die Volumänderung beim Schmelzen), so stand zu erwarten, dass auch Δv bei Druckerhöhung gegen Null konvergiert. Die daraufhin zielenden Bestimmungen führten zu folgenden Zahlen:

Temperatur	Druck	Δv in cm³ pro 1 g Substanz
61°	305	0,0273
68°	1223	0,0230
72°	1852	0,0207

In der Tat nimmt also Δv mit steigender Temperatur ab.

Schliesslich wurde noch die Kristallisationswärme desselben Salzes $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ bei 40° bestimmt. Um dabei die durch Abkühlung des Kalorimeters verursachte Korrektur zu vermindern, hat der Verf. während des Versuches das Kalorimeter durch einen stromdurchflossenen Nickelindraht erwärmt und so den Wärmeverlust vollständig kompensiert. Die Kristallisationswärme wurde auf diese Weise im Mittel zu 26,3 K. bestimmt. Setzt man diesen Wert für R in den der angegebenen Gleichung, so erhält man gute Übereinstimmung, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Temperatur	$\frac{dt}{dp}$ beob.	$\frac{dt}{dp}$ ber.
61°	0,0073	0,0084
68°	0,0070	0,0072
72°	0,0062	0,0065

Centnerszwer.

547. Menšutkin, B. N. — „*Ob efiratach galoidnych sojedinenij magnija. II. Dějstvije na efirat bromistago magnija bezvodnych spirtov, kristalloalkogolaty bromistago magnija.*“ (Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. II. Einwirkung der wasserfreien Alkohole auf das Ätherat des Brommagnesiums.) Žurn. russk. fiz.-chim. obszcz., 37, p. 1063—1090, 1905. Izw. St.-Peterb. Politechn. Inst., 3, p. 315—343, 1905.

Als Produkte dieser Reaktion entstehen Verbindungen des Brommagnesiums mit den Alkoholen, die man „Kristallalkoholate“ nennen kann; diese Verbindungen haben alle die Formel $MgBr_2 \cdot 6$ Alkohol. Die Kristallalkoholate des Methyl- und Äthylalkohols werden in schönen Kristallen erhalten; etwas schlechter kristallisiert das Propylalkoholat; die Alkoholate des Isobutyl- und Isoamylalkohols besitzen dagegen kaum die Fähigkeit zum Kristallisieren. Die genannten Verbindungen haben folgende Schmelzpunkte:

$MgBr_2 \cdot 6CH_4O$	schmilzt bei 190°
$MgBr_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2OH$	„ „ 108,5°
$MgBr_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	„ „ 52°
$MgBr_2 \cdot 6(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$	„ „ 80°
$MgBr_2 \cdot 6(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	„ „ 46°

Diese Schmelzpunkte folgen dem Gange der Schmelzpunkte der Alkohole: nach den Untersuchungen Carraras und Coppadoros schmelzen

CH_4O	bei — 94°
C_2H_6O	„ — 112°
C_3H_8O	„ — 127°
iso-$C_4H_{10}O$	„ — 108°
iso-$C_5H_{12}O$	„ — 117,2°.

Die Fähigkeit der Kristallalkoholate zur Kristallisation steht auch in naher Beziehung zu derselben Eigenschaft der Alkohole. CH_4O, C_2H_6O, C_3H_8O kristallisieren, iso-$C_4H_{10}O$ und iso-$C_5H_{12}O$ dagegen nicht.

Es wurden die Löslichkeiten der Kristallalkoholate von 0° bis zum Schmelzpunkte jedes Alkoholates in den sie bildenden wasserfreien Alkoholen bestimmt. Die Löslichkeitskurve von $MgBr_2 \cdot 6CH_4O$ in Methanol ist von den anderen gänzlich verschieden; diese letzteren geben Kurven, die alle einander ähnlich sind, und kann die Kurve der Löslichkeit von $MgBr_2 \cdot 6C_2H_6O$ in Äthanol als charakteristisch für die Löslichkeit der Kristallalkoholate in Alkoholen angesehen werden. Die Löslichkeit der

Kristallalkoholate ist geringer bei der geraden Zahl der Kohlenstoffatome des Alkohols und grösser bei der ungeraden Zahl. **Autoreferat.**

548. Menšutkin, B. N. — „*III. Dejstvije na efirat iodistago magnija bezvodnych spirtov. Kristallalkogolaty iodistago magnija.*" (III. Einwirkung von wasserfreien Alkoholen auf das Ätherat des Magnesiumjodids. Kristallalkoholate des Magnesiumjodids.) **Žurn. russk.** fiz.-chim. obšč. 37, p. 1063—1090, 1905. Izw. S.-Peterb. Politechn. Inst., 3, p. 345—358, 1905.

Die Kristallalkoholate des Jodmagnesiums **kristallisieren im ganzen** schlechter als die entsprechenden Verbindungen des **Brommagnesiums; hier** konnte das Alkoholat des Isoamylalkohols gar nicht **in Kristallform** erhalten werden. Die Schmelzpunkte zeigen hier dieselbe **Reihenfolge** wie die Schmelzpunkte der sie bildenden Alkohole:

$MgJ_2 \cdot 6CH_4O$ zersetzt sich bei 210°
$MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2OH$ schmilzt bei **146.5°**
$MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ „ „ 65—70°
$MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$ „ „ 95—100°

Die Löslichkeitskurven dieser Alkoholate in den **wasserfreien Alkoholen**, welche sie bilden, sind den Kurven der **Kristallalkoholate des Brommagnesiums** in den Alkoholen (siehe vorstehendes **Referat) analog.**

Autoreferat.

549. Menšutkin, B. N. — „*IV. Dejstvije na efiraty vody; rastvorimosti w vodě gidratow bromistago i iodistago magnija.*" (IV. Einwirkung des Wassers auf die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums; Löslichkeit der Hydrate des Brom- und Jodmagnesiums in Wasser.) Izw. S.-Peterb. Politechn. Inst., 4, p. 75—100, 1905.

Es entstehen bei dieser Reaktion entweder

1. Ätherate der Oxyhalogenide von der Zusammensetzung

$$MgBrOH \cdot MgBr_2 \cdot 2C_4H_{10}O$$

und wahrscheinlich $MgJOH \cdot C_4H_{10}O$, oder

2. die Hydrate $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ und $MgJ_2 \cdot 8H_2O$.

Die Löslichkeit des Hydrats $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ in Wasser ist von — 5° bis zu seinem Schmelzpunkte (164°) studiert; die Kurve ist ohne Knicke und fast vollkommen derjenigen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in Wasser ähnlich. Das Hydrat $MgJ_2 \cdot 8H_2O$ zersetzt sich bei 43°, indem sich $MgJ_2 \cdot 6H_2O$ bildet; es hat die Löslichkeitskurve in diesem Punkte einen Knick. Ist im System keine Spur vom Hydrat $MgJ_2 \cdot 6H_2O$ vorhanden, so kann man den Schmelzpunkt des Hydrats $MgJ_2 \cdot 8H_2O$ bei 43,5° erreichen. Die Löslichkeit von $MgJ_2 \cdot 6H_2O$ konnte bis 200° verfolgt werden, wo Zersetzung eintritt.

Ein Vergleich der Löslichkeitskurven der Hexahydrate in Wasser und der Kristallalkoholate von Methyl- und Äthylalkohol in diesem zeigt einen Zusammenhang dieser Kurven. Die Löslichkeitskurve der Methylalkoholate im Methanol, den übrigen Kurven zwar ähnlich, ist doch eigentümlich, was von besonderen Eigenschaften des Methylalkohols im Vergleiche mit anderen gesättigten einatomigen Alkoholen abhängt; in diesem Falle steht Methylalkohol nicht, wie gewöhnlich, zwischen Wasser und Äthylalkohol, sondern ist eher die Reihenfolge Methylalkohol-Wasser-Äthylalkohol zu beobachten.

Autoreferat.

550. Menšutkin, B. N. — „*V. Dejstvije složnych efirov: soedinenija iodistago i bromistago magnija so složnymi efirami.*" (V. Über Verbin-

dungen des Jod- und Brommagnesiums mit den Estern.) Izw. S.-Peterb., Polit. Inst., 4, p. 101—137, 1905.

Die bei der Einwirkung der Ester auf Ätherate sich bildenden Verbindungen sind oft gut kristallisiert und haben die Zusammensetzung $MgJ_2 \cdot 6HCOOC_2H_5$ und $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOX$, $MgBr_2 \cdot 3CH_3 \cdot COOX$ bei den Ameisen- und Essigsäureestern, $MgJ_2 \cdot 3C_6H_5COOX$, $MgBr_2 \cdot 2C_6H_5COOX$ bei den Benzoësäureestern und $MgJ_2 \cdot 4CH_2(COOC_2H_5)_2$, $MgBr_2 \cdot 2CH_2(COOC_2H_5)_2$ bei den Malonsäureestern.

Die am eingehendsten studierten Verbindungen des Jodmagnesiums mit den Essigsäureestern sind gut kristallisiert und haben folgende Schmelzpunkte:

$MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOCH_3$ schmilzt bei 121^0
$MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOC_2H_5$ „ „ $78{,}5^0$
$MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOC_3H_7$ „ „ 65^0
$MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOisoC_4H_9$ „ „ $87{,}5^0$
$MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOisoC_5H_{11}$ „ „ 60^0;

die Reihenfolge der Schmelzpunkte ist also dieselbe wie bei den Kristallalkoholaten.

Das Studium der Löslichkeit dieser Verbindungen in den sie bildenden Estern zeigte, dass $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOCH_3$ sich in $CH_3 \cdot COOCH_3$ unter Bildung zweier Schichten löst (vgl. die schon früher [Phys.-chem. Centralbl., I, 11, 1904] beschriebene Löslichkeit der Ätherate in Äther). Die anderen Verbindungen lösen sich ohne Bildung zweier Schichten; die Löslichkeitskurven sind alle einander analog, und als für diese Systeme typisch kann man die Löslichkeitskurve von $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOC_2H_5$ in $CH_3 \cdot COOC_2H_5$ betrachten. Im ganzen sind hier sechs Systeme studiert worden.

Die Einzelheiten und Zahlenangaben aller dieser Arbeiten hoffe ich bald in einer Reihe ausführlicher in deutscher Sprache gefasster Abhandlungen zu veröffentlichen.

Das Studium der Ätherate und anderer Doppelverbindungen des Jod- und Brommagnesiums (mit Aldehyden, Ketonen, organischen Säuren und deren Derivaten, Aminen usw.) wird fortgesetzt.

St. Petersburg, Polytechnisches Institut. Autoreferat.

551. Bodenstein, M. u. Ohlmer, F. — „*Heterogene katalytische Reaktionen III. Katalyse des Kohlenoxydknallgases durch Kieselsäure.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 166—176, 1905.

Bei der Untersuchung der Katalyse der Vereinigung des Kohlenoxydknallgases durch die Wirkung des Wasserdampfes hatte es sich herausgestellt, dass die benutzten Porzellangefässe einen viel erheblicheren beschleunigenden Einfluss ausüben. Da diese Beschleunigung auch durch Quarzgefässe herbeigeführt wird, so wurde das Problem anders gefasst: es sollte der katalytische Einfluss der Kieselsäure auf die Vereinigung des Kohlenoxydknallgases geprüft werden.

Die Untersuchungsmethode war die von den Verff. vielfach benutzte manometrische. Es wurde die Druckabnahme in der Zeit berechnet auf äquivalente Mengen von CO resp. O_2 bestimmt. Es stellte sich heraus, dass bei äquivalenten Mengen der reagierenden Substanzen die absolute Geschwindigkeit der Reaktion nahezu ungeändert bleibt. Sauerstoff im Überschuss bewirkt Zunahme der R. G. in dem Masse, wie Kohlenoxyd verschwindet. Es verhält sich also nahezu wie eine Substanz, die proportional ihre Konzentration reagiert. Kohlenoxyd im Überschuss bewirkt Abnahme der absoluten Geschwindigkeit, jedoch nicht in dem Masse, wie

eines der beiden Gase verschwindet, es wirkt als negativer Autokatalysator. Kohlensäure übt keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion aus.

Am einfachsten wurden obige Resultate durch die Formel

$$\frac{d_x}{d_t} = k \cdot \frac{a - x}{b - x}$$

wiedergegeben, die auch für den Fall $a = b$ übergeht in

$$\frac{d_x}{d_t} = k,$$

doch liefert sie zwar für die einzelne Versuchsreihe übereinstimmende, von Reihe zu Reihe aber schwankende Konstanten. Die empirische Formel mit den empirisch berechneten Konstanten m und n

$$\frac{d_x}{d_t} = k \cdot \frac{m + a - x}{n + b - x}$$

gibt die Versuche zufriedenstellend wieder.

Mit Hilfe dieser Formel können auch die Bedingungen für den Fall vorausgesagt werden, dass grosser Überschuss an einem der beiden Gase vorhanden ist, eine Voraussage, die durch den Versuch ganz gut bestätigt wird.

Die Versuche mit den kristallinen Modifikationen des Quarzes ergeben keine besonders ungewöhnlichen Resultate.

Verff. schliessen mit der Erklärung, dass eine Theorie der studierten katalytischen Reaktion auf Grund des Tatsachenmaterials nicht gegeben werden kann und dem nochmaligen Hinweis auf die merkwürdige Rolle, die das Kohlenoxyd als „Gift“ Katalysatoren gegenüber bei seiner eigenen Verbrennung spielt. A. Geiger.

552. **Rybalkin**, M. P. — *„Někotoryja dannyja k vyjasneniju mechanizma reakcii rastvorimosti zolota v vodnom rastvorě cijanistago kalija.“* (Einige Tatsachen zur Aufklärung des Mechanismus der Auflösung des Goldes in wässerigen Kaliumzyanidlösungen.) Prot. russ. fiz.-chim. obšč., Bd. 14, p. 19—21, 1905.

Gold löst sich in wässeriger Kaliumzyanidlösung ohne Entwickelung von Wasserstoff, aber unter Verbrauch von Sauerstoff. Verf. neigt zu der Anschauung, dass die Rolle des Sauerstoffs darin beruht, dass letzterer aus der Zyanidlösung das Zyan verdrängt. Zur Unterstützung dieser Anschauung hat er einige Versuche ausgeführt. Es ergab sich, dass

1. eine Lösung von KCN auch in Abwesenheit des Luftsauerstoffs, aber in Gegenwart von Zyan, welches sich in ihr reichlich löst, Gold sehr leicht aufzulösen imstande ist;
2. eine Blausäurelösung in Gegenwart des Sauerstoffs Gold auflöst, wobei wahrscheinlich $AuCy_3$ gebildet wird.

Die Versuche werden fortgesetzt. Centnerszwer.

553. **Bringhenti**, A. — *„Azione dei metalli sopra le soluzioni saline.“* (Einwirkung der Metalle auf die Salzlösungen.) Vorläufige Mitteilung. Atti del Reale Ist. Veneto di Sc. Lett. ed Arti, 64, II, p. 1321—1330, 1905.

Der Verf. beschreibt einige Versuche und Beobachtungen über die Geschwindigkeit, mit der einige pulverförmige Metalle verschiedene Salzlösungen zersetzen. Es wurde das Verhalten des Zinks gegen NH_4Cl-,

$(NH_4)_2C_2O_4$-, K_2SO_4-, $(NH_4)_2SO_4$-, $MgSO_4$-, $(NH_4)_2CO_3$-Lösungen, des Aluminiums gegen $(NH_4)_2CO_3$-, $MgSO_4$-, Al_2Cl_3-Lösungen und des Eisens gegen $(NH_4)_2C_2O_4$-, NH_4Cl-, NH_4NO_3-, NH_4SCN-, $(NH_4)_2CO_3$-, $(NH_4)_2SO_4$-, $NaNH_4HPO_4$-, NH_4Fl-, $MgSO_4$-Lösungen untersucht. Die Metalle werden aufgelöst, indem sich Wasserstoff entwickelt; das Zink wirkt auf eine NH_4NO_3-Lösung mit Ammoniakentwickelung ein. Man kann in dem Phänomen einige Regelmässigkeiten beobachten, aber aus den wenigen ausgeführten Versuchen kein allgemeines Gesetz ableiten. Es scheint dem Verf. sehr wahrscheinlich, dass die Metallauflösung der Bildung komplexer Kationen zuzuschreiben ist, und dass gleichzeitig das OH des Wassers mit dem Anion Salze basischer Natur bildet.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ.

Autoreferat (übersetzt von M. G. Levi).

554. **Bringhenti**, A. — *„Catalisi e forza elettromotrice.“* (Katalyse und elektromotorische Kraft.) Erste Mitteilung. Atti del R. Ist. Ven. di Sc. Lett. ed. Arti, Bd. 65, II, p. 1—16, 1905.

In dem ersten Teil der Abhandlung untersucht der Verf. die katalytische Oxydation, die durch Platinmohr und einige Metalloxyde auf die Alkoholdämpfe, auf die Alkoholate in alkoholischen Lösungen und auf die Alkohole in alkalischer Lösung erzeugt wird. Für das Platinmohr wird die katalytische Wirkung bei grösserer Menge des Katalysators und bei grösserer Konzentration des Alkoholates stärker, aber nach keiner Proportionalität. Die Wirkung hängt von der Natur des Alkoholates ab und nimmt vom Methylat zum Äthylat deutlich ab. Das aus einer Salzsäurelösung von Chloroplatinat durch Zink niedergeschlagene Platinmohr besitzt eine katalytische Aktivität, die etwa $^1/_4$ jener des nach Loews Verfahren dargestellten Platins beträgt. (Berichte, 1890, 23, 289.) Durch diese katalytischen Phänomene erklärt der Verf. weiter das Verhalten der Alkoholate und der Alkohole in alkalischer Lösung in bezug auf ihr Reduktionspotential an einer Elektrode aus blankem oder platiniertem Platin. Dieses charakteristische Verhalten ist der katalytischen Bildung von Substanzen, deren Reduktionspotential höher als das des Alkohols ist, zuzuschreiben. Die heutigen Anschauungen über die elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge sind nach dem Verf. wahrscheinlich auch in dem Falle organischer Substanzen, bei denen mehrere Oxydationsstufen möglich sind, anwendbar. Die Versuche werden in dieser Richtung weiter fortgesetzt.

Padua, Inst. f. allg. Chem. der Univ.

Autoreferat (übersetzt von M. G. Levi).

Elektrochemie.

555. **Mathews**, Joseph Howard. — *„On the Relation Between Electrolytic Conduction, Specific Inductive Capacity and Chemical Activity of Certain Liquids (With a Bibliography of Dielectric Constants).“* Jour. Phys. Chem., IX, p. 641 etc., 1905.

In this paper a considerable number of new measurements of dielectric constants have been made. Also a number of former measurements, made by various investigators, have been verified or corrected. It has been further emphasized that the dielectric constant of a mixture is not additive in character, and that with our present scanty knowledge of the subject it is impossible to foretell, with any degree of accuracy, the dielectric constant of any unmeasured substance. Certain radicals and the various groupings of these radicals exert an influence on the value of the dielectric

constant, but the exact nature and value of these radicals and groupings we know only in the most general way.

It has been shown that the „Nernst-Thompson Rule“ cannot be considered as a „rule“, as the exceptions are fully as numerous as the confirmations.

The results obtained by Kahlenberg upon the conductivity of various substances dissolved in the sulpho-cyanates and mustard oils have been verified and some new solutions investigated. An attempt was made to prepare pure anhydrous sulpho-cyanic acid in the hope of using it as a possible solvent. Owing to its rapid polymerization the attempt met with only indifferent success.

The work of Eggers and of Walden on the dielectric constants of the sulpho-cyanates and mustard oils was repeated, since these observers obtained results wherein the discrepancy was too great.

Two new solvents, methyl and ethyl silicates, were prepared. The dielectric constants of these were measured and the conductivity of various solutions wherein they acted as solvents was measured. The assumption that the conductivity of non-aqueous solutions is due to the presence of minute traces of water has been shown to be erroneous. In the case of trichloracetic acid in benzene the presence of 0,1 % of water is necessary to produce any appreciable conduction.

Solutions of trichloracetic acid in benzene, nitro-benzene and kerosene are excellent insulators, yet such solutions react chemically with great readiness, often with violence. Chemical activity and electrical conduction do not necessarily go hand in hand. It is clear that, in the cases cited, chemical action is not in any way connected with any electrical phenomena.

An exhaustive bibliography of the work done on dielectric constants has been prepared and will undoubtedly prove very useful to any one having occasion to refer to the literature upon the subject.

Unfortunately a few typographical errors occur in the last table. These are, howewer, corrected in a later number of the same journal.

Author.

556. **Kahlenberg,** Louis. — „*The Theory of Electrolytic Dissociation. A Rectification of the ‚Correction‘ by Harry C. Jones.*“ Phil. Mag., (6), 10, p. 662—664, 1905.

The „Correction“ by H. C. Jones is founded upon an error on part of its author, who has wrongly applied the passage which he quotes from p. 215 of Kahlenberg's paper (Phil. Mag. [6], 1905) to non-aqueous solutions, whereas it is explicitly stated that the passage in question relates to aqueous solutions. The „Correction“ of Jones is consequently not pertinent. It is pointed out that the experimental work which Jones and his coworkers did on aqueous solutions does constitute a corroboration of the work of Kahlenberg as was contended. It is emphasized that the interpretations which Jones himself puls on his experimental data have not been referred to. His further stated that, — „A scruting of the method of reasoning“ adopted by Jones shows that when summed up it simply consists of assuming for any specific solution just so much polymerization and electrolytic dissociation ot the dissolved molecules, together with combination of the latter with the solvent molecules, as may be necessary to make the results of the experimental measurements conform to the simple gas laws and the theory of electrolytic dissociation.“ The author.

557. Lundén, Harald. — *„Über amphotere Elektrolyte.“* Svenska Vet. Akad. Archiv f. Kemi etc., Bd. 2, No. 11 und ZS. f. physik. Chem., Bd. 54. p. 532—568, 1905.

Die Dissoziationskonstanten für o-Aminobenzoesäure, β-i-Asparagin und Azetoxim als Säuren und Basen wurden bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Bezeichnet k_b die Dissoziationskonstante des Elektrolyten als Base, k_s diejenige als Säure und k_w das Ionenprodukt des Wassers, so wurde k_b/k_w für Asparagin und Azetoxim von der Temperatur unabhängig gefunden und es ist der Temperaturkoeffizient für k_s derselbe wie für

$$\frac{k_s \cdot k_b}{k_w}.$$

Letzterer ergibt sich aus folgender Tabelle:

Azetoxim				β-i-Asparagin			
Temp.	$10^{12}k_b$	$10^{12}k_s$	$\frac{k_b \cdot k_s}{k_w} \cdot 10^{12}$	Temp.	$10^{12}k_b$	$10^{9}k_s$	$\frac{k_b \cdot k_s}{k_w} \cdot 10^{9}$
15°	0,286	0,405	23,7	15°	0,68	0,72	99
25°	0,648	0,596	34,8	25°	1,53	1,35	186
35°	1,36	0,855	49,9	35°	3,20	2,43	335
40°	1,90	1,016	59,3	40°	4,23	3,22	444

Azetoxim war untersucht worden in Rücksicht auf Arbeiten von Hantzsch, welcher geglaubt hat, in Oximen und anderen Körpern einen neuen Typus von Elektrolyten (Pseudosäuren) gefunden zu haben und bestimmte Merkmale für dieselben aufstellen will. Im Gegensatz hierzu ist Azetoxim als amphoterer Elektrolyt nachgewiesen worden und exakt gezeigt worden, wie ein neutral reagierender Elektrolyt Salze von geringer Hydrolyse bilden kann. Bezüglich der Kritik der „Pseudosäuren“ muss auf das Original verwiesen werden.

Ferner wurde die Löslichkeit von o-Aminobenzoesäure in $Ba(NO_3)_2$-, $BaCl_2$—KJ-, KNO_3- und KCl-Lösungen untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass hier eine gleichzeitige Neutralisation der beiden Gruppen des amphoteren Elektrolyten stattfindet. $Ba(NO_3)$ erhöht die Löslichkeit durchgehends. Bei den anderen Salzen weist die Löslichkeit ein Maximum auf.

Stockholms Högskola. H. Euler.

558. Sapožnikov, A. W. — *„Kristallizaija olova i cinka elektrolizom ich solej.“* (Kristallisation des Zinns und des Zinks bei der Elektrolyse ihrer Salze.)

Bei der Elektrolyse von Zinnchlorür und von Zinkchlorid erhält man die Metalle in kristallinischer Form. Lässt man die Elektrolyse auf einer Glasplatte erfolgen und wendet als Elektroden einen Kupferdraht und ein Stückchen Zinn resp. Zink, so kann man die erhaltenen kristallinischen Massen direkt mikroskopisch untersuchen. Sie stellen baumartig verzweigte Gebilde dar: von einer Hauptlinie aus bilden sich zierliche Seitenzweige, welche beim Zinn unter einem rechten Winkel zum Hauptzweig stehen. Das Zinn bildet hierbei quadratische Plättchen, was mit den Versuchen von Stolba und Frankenheim übereinstimmt. Zink kristallisiert in rhombischen Prismen.

Der Abhandlung sind photographische Abbildungen der erhaltenen Gebilde beigefügt.

Die Anordnung scheint für Demonstration im Projektionsapparat geeignet zu sein.

St. Petersburg, Chem. Lab. der Artillerieakademie.

Centnerszwer.

559. **Pušin,** N. A. und **Trechcinskij,** R. — *„K metodikě elektroanaliza."* (Zur Methodik der Elektroanalyse.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 392—417, 1905.

Vgl. dieses Centralbl., II, p. 406, 1905. Centnerszwer.

Photochemie einschl. Photographie.

560. **Siedentopf,** H. — *„Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen."* Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 7, p. 268—286, 1905, Phys. ZS., Bd. 6, p. 855—866, 1905.

Steinsalz lässt sich künstlich färben, indem man entweder in den festen Kristall Natrium einführt, oder indem man ihm nach voraufgehender Ionisation Chlor entzieht. Verf. beschreibt die Herstellung von Präparatenröhren, welche in eleganter Weise die Färbung grösserer Steinsalzstücke auf additivem Wege, durch Einführen von Alkali, gestatten. Die Röhren, welche ausser den Steinsalzstücken noch das Alkalimetall und Wasserstoff enthalten, werden in einem elektrischen Ofen ungefähr eine halbe Stunde lang auf Temperaturen von etwa 680^0 bei Na und 590^0 bei K gehalten. Die Stücke werden dabei in der Regel gelblich gefärbt. Es ist aber möglich, sie durch nachträgliches Wiedererwärmen in der freien Flamme oder im elektrischen Ofen umzufärben. Die dann an irgend einer Stelle auftretende Färbung hängt von der Temperatur dieser Stelle ab, so dass an einem und demselben Stabe bei Temperaturgefälle verschiedene Farben auftreten. Bei längerem, starkem Erhitzen werden die Kristalle wieder entfärbt. Das Entfärben geschieht beschleunigt in der Nähe der Siedetemperatur von Na und K, was ein Herausdestillieren derartiger Teilchen wahrscheinlich macht. Auch die verschiedenen Methoden der subtraktiven Färbung haben früher schon zu der freilich nicht allgemein angenommenen Vermutung geführt, dass in allen Fällen das gleiche Agens, freies Alkali, die Färbung bedinge.

Zur Aufklärung hierüber wird vom Verf. die ultramikroskopische Untersuchung herangezogen. Auf Grund dieser stellt er dann fest, dass in den Fällen der künstlichen Färbung sowohl, wie beim natürlichen Steinsalz, die Färbung bedingt ist durch Ausscheidung ultramikroskopisch kleiner, meist nadel- oder blättchenförmiger, buntfarbiger, zum Teil pleochroitischer, metallischer Natrium- oder Kaliumkriställchen, welche innerhalb des von cbμ zu cbμ variierenden ultramikroskopischen Spaltengefüges des Steinsalzes ungeordnet eingelagert sind. Die Teilchen zeigen zwei Anordnungen, dichte, wolkenförmige Verteilung und buntfarbige, kettenförmige Anordnung auf mehr oder weniger gekrümmten Linien. Es muss angenommen werden, dass das Steinsalz eine grosse Zahl feiner, ohne diese Teilchen nicht sichtbarer Löcher und Spalten hat, auf welchen die Teilchen aufsitzen. Die Spalten verlaufen senkrecht zu den Würfelflächen, den Spaltflächen des Steinsalzes, bilden aber Stufen von ultramikroskopisch kleiner Höhe, so dass sie als krumme Linien erscheinen. Der Na-Dampf schlägt sich nach dem Hineinwandern in den Kristall an den freien Ecken und Kanten im Innern

in Form von nicht benetzenden Natriumtröpfchen nieder, welche später beim Abkühlen auskristallisieren.

Sind die Präparate hellgelb, so erscheinen sie optisch leer; die ausgeschiedenen Teilchen sind dann von solcher Kleinheit (kleiner als einige $\mu\mu$), dass sie einzeln nicht mehr sichtbar werden. Beim Erhitzen können aber Anlauffarben auftreten, deren Entstehen sich durch die Annahme erklären lässt, dass die grösseren Tröpfchen hierbei auf Kosten der kleineren wachsen, und dass die Helligkeit dieser grösseren Tröpfchen dabei im Verhältnis der Zahl der in ihnen zusammenfliessenden Tröpfchen zunimmt. Die Farbe der einzelnen Teilchen ist im allgemeinen rostbraun; sie färben im durchfallenden Lichte blau, so dass die Beugung wie Absorption wirkt. Daneben treten vor allem grüne, dann aber auch anders gefärbte Beugungsscheibchen auf. Bei spektraler Zerlegung des von den rostbraunen Teilchen ausgehenden Lichtes ist keine merkliche Absorption bei der D-Linie wahrzunehmen. Im ultravioletten zeigen weder natürlich, noch künstlich gefärbtes Steinsalz eine Absorptionsbande.

Dass die Teilchen nicht kugelförmig sind, darauf weist der Polarisationszustand der Teilchen hin. Ultramikroskopische Teilchen sind im allgemeinen nach der Hauptbeugungsebene (Ebene durch die Hauptachsen der beleuchtenden und abgebeugten Strahlenkegel) polarisiert. Bei Teilchen aber, bei welchen sich eine oder mehrere ihrer Dimensionen der Grösse der Lichtwellen nähern, ohne sie jedoch zu erreichen, hängt die Lage der Polarisationsebene von der Stellung der ausgezeichneten Richtungen der Teilchen gegen die Polarisationsebene der beleuchtenden Strahlen ab. Von den Beugungsscheibchen des gefärbten Steinsalzes ist eine grosse Zahl nicht nach der Hauptbeugungsebene polarisiert, sondern in irgend einer andern Richtung. Diese kann dazu selbst bei sehr nahe gelegenen Teilchen bedeutend variieren. Infolge dieser anormalen Polarisation können die Teilchen nicht als isotrope Kugeln aufgefasst werden, sondern nur als nadel- oder blättchenförmig. Dabei sind die Beugungsscheibchen pleochroitisch; sie ändern zum Teil beim Drehen des Analysators ihre Farbe. Die Beugungsscheibchen zeigen also zum Teil Mischfarben, deren Komponenten sich bei spektraler Zerlegung als verschieden polarisiert erweisen.

Ehlers.

561. Neuhauss. — „*Ultramikroskopische Untersuchungen unbelichteter und belichteter Bildschichten.*" Photogr. Rdsch. u. Photogr. Centrbl., Bd. 19, p. 308—310, 1905.

Der Verf. hoffte die Frage, welche chemische Veränderungen die Bromsilberschicht photographischer Platten durch die Belichtung erfährt, mit Hilfe der Einrichtungen zur Untersuchung ultramikroskopischer Teilchen nach Siedentopf und Zsigmondy zu lösen. Er untersuchte reine, durch Leder filtrierte Emulsionsgelatine und die von photographischen Platten durch Erwärmen abgetropfte Emulsionsgelatine. Die Platten waren teils unbelichtet, teils belichtet und darauf fixiert und ausgewaschen. Die Untersuchung erfolgte in kleinen Trögen. Hielten sich die Belichtungen innerhalb der bei Kameraaufnahmen üblichen Grenzen, so war kein Unterschied in der Gelatine festzustellen. Wohl zeigte sich ein solcher bei einer Platte, welche nach dem Fixieren und Auswaschen in silberhaltigem Entwickler solange entwickelt wurde, bis die ersten Bildspuren sichtbar wurden. Ohne Entwickelung ist eine Veränderung des Bromsilbers erst nach starker Überexposition in direktem Sonnenlichte nachzuweisen.

Ehlers.

Chemie.

562. **Antonov**, G. N. — „*O sojedinenijach galoidnych solej metallov s gidroksilaminom.*" (Über die Verbindungen der Metallhalogenide mit Hydroxylamin.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 476—483, 1905.

Bei der Einwirkung der zweiwertigen Metalloxyde auf wässerige Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat erhält man komplexe Verbindungen des Hydroxylamins mit dem entsprechenden Metallchlorid. Verf. hat nach dieser Methode folgende Verbindungen isoliert und analysiert:

$MgCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$, $CaCl_2 \cdot 3\,NH_2OH \cdot HCl$,
$2\,CaCl_2 \cdot 3\,NH_2OH \cdot 6\,H_2O$, $(CaCl_2 \cdot 5\,H_2O)_4NH_2OH$,
$2\,CaCl_2 \cdot 5\,NH_2OH \cdot 4\,H_2O$, $2\,SrCl_2 \cdot 5\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$,
$CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot 2\,H_2O$, $2\,SrCl_2 \cdot 9\,NH_2OH \cdot 3\,HCl \cdot H_2O$,
$CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH \cdot H_2O$, $BaCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 2\,H_2O$.
$CaCl_2 \cdot 2\,NH_2OH$,

St. Petersburg, Chem. Lab. d. Universität. Centnerszwer.

563. **Wöhler**, Lothar. — „*Über die Oxydation des Palladiums.*" ZS. f. Electrochem., Bd. XI, p. 836—844, 1905.

Die Temperatur, bei welcher sich Platin in Sauerstoff von Atmosphärendruck am schnellsten oxydieren lässt (ca. 500°), wurde vom Verf. früher so gefunden, dass die Dissoziationsspannung der Platinoxyde bestimmt wurde, die bei 560° eine Atmosphäre überschreitet. Beim Palladiumoxydul beträgt der Sauerstoffdruck erst bei 875° eine Atmosphäre, so dass Palladium viel schneller bei 800° sich in Oxydul verwandelt. Die Dissoziationsdruckkurve wurde bestimmt vom Palladiumoxydul. Die Erscheinung, dass hocherhitztes Palladium beim Zurückgehenlassen der Temperatur in Sauerstoff andere Gleichgewichtsdrucke gibt, als beim Ansteigen derselben, kann vielleicht auf eine Oberflächenenergieveränderung (Degenerieren) zurückgeführt werden infolge Sinterns. Aus der Dissoziationskurve wird auf die Unmöglichkeit der Existenz eines Palladiumsuboxyds, Pd_2O, geschlossen. Wie beim Platin benutzt man zur Oxydation des Palladiums nicht den Mohr, der zu sehr sintert, nicht Folie, die zu langsam infolge wenig feiner Verteilung reagiert, sondern den Schwamm des Palladiums, von dem sich 0,3 g in 1 Std. bei 810° zu mehr als 80 % oxydieren liessen. Beim oxydierten Platin lässt sich wie beim Palladium das unoxydierte Metall mit Königswasser ausziehen und so reines Oxyd gewinnen, das nach der Analyse aus 70 % Platinoxydul und 30 % -Dioxyd bestand.

Autoreferat.

564. **Kauffmann**, Hugo. — „*Über fluorogene Gruppen. Ein Beitrag zur Theorie der Partialvalenzen.*" Liebigs Ann., 344, p. 30—77, 1906.

Nach früheren Untersuchungen des Verfs. besteht ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. (Ber. 33, 1900, 1731; 37, 1904, 294; 38, 1905, 789.) Ein fluoreszierendes Molekül enthält mindestens zwei Gruppen, welche verschiedene Funktionen besitzen.

I. Die luminophore Gruppe, welche der Träger der Lumineszenzerscheinung ist, bei aromatischen Verbindungen ist dies meist der Benzolring, dessen Lumineszenzwirkung jedoch von Zahl und Art der Substituenten stark abhängig ist. Zum Nachweis der Lumineszenz dient das Verhalten der Substanz gegen Teslaströme und Radiumstrahlen.

II. Die fluorogene Gruppe, welche die Lumineszenzerscheinung tatsächlich hervorruft. Anilin ist trotz des luminophoren Ringes unwirk-

sam, dagegen verursacht die Karboxylgruppe wie in der Anthranilsäure starke Fluoreszenz.

Aus Versuchen mit zahlreichen Derivaten des fluoreszierenden Hydrochinondimethyläthers, die im experimentellen Teil zusammen mit Hr. Grombach beschrieben sind, ergaben sich folgende Gesetzmässigkeiten.

Durch manche Substituenten verliert der Benzolring den Charakter als Luminophor, so wirkten gesättigte neutrale Substituenten (vgl. Tabelle S. 35), andere dagegen verstärkten die Lumineszenzwirkung, besonders ungesättigte Gruppen, welche zugleich Chromophore sind, wie die Karboxyl-, die Karboxylgruppe und ihre Derivate sowie die Äthylenbindung und die Cyangruppe.

Fluorogene sind stets Chromophore, nicht aber umgekehrt.

Starke Chromophore sinken meist nicht fluorogen. Auch anorganische Verbindungen zeigen ähnliches Verhalten. Gelbes Blutlaugensalz und Baryumplatincyanur fluoresziert bei Radiumbestrahlung, rotes Blutlaugensalz und das intensiv gefärbte Magnesiumplatincyanur dagegen nicht. Allgemein verstärkt Phenyl in 1[2]-Stellung die Fluoreszenz, während der Phenylrest in 1[1]-Stellung entweder schwächend wirkt oder die Erscheinung überhaupt aufhebt.

Dimethoxybenzophenon

CH_3
O
|
—CO—C_6H_5
|
O
CH_3

fluoresziert nicht.

Phenylazetyldimethoxybenzol

CH_3
O
|
—CO—CH_2—C_6H_5
|
O
CH_3

und auch Dimethoxyazetophenon

CH_3
O
|
—CO—CH_3
|
O
CH_3

fluoreszieren.

Ebenso verhält sich Dimethoxy-1[1]-Methystilben

```
   CH3
   O
   |
   |—C = CH—C6H5
   |   |
   |   CH3
   |
   O
   CH3
```

und Dimethoxy-1[1]-Benzylstilben

```
   CH3
   O
   |
   |—C = CH—C6H5
   |   |
   |   CH2
   |   |
   O   C6H5
   CH3
```

während Dimethoxy-1[1]-Phenylstilben

```
   CH3
   O
   |
   |—C = CH—C6H5
   |   |
   |   C6H5
   |
   O
   CH3
```

nicht fluoresziert.

Zur Erklärung dieser Regelmässigkeiten zieht Verf. die Thielesche Theorie der Partialvalenzen heran und schliesst, dass die starke Beanspruchung der Partialvalenz des luminophoren Benzolrings Bedingung für den fluorogenen Charakter eines Chromophors ist. H. Grossmann.

565. Lidov, A. P. und **Kuznecov**, M. J. — „*Ob otnošenii gazoobraznych uglerodorodov k nakalennomu magniju.*" (Über das Verhalten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zum glühenden Magnesium.) Prot. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 14, p. 41, 1905.

Beim Glühen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit metallischem Mg wird der Kohlenstoff vom Mg zurückgehalten, und der Wasserstoff in Freiheit gesetzt. Dieses Verhalten kann zur qualitativen Feststellung der Natur der zu untersuchenden Gase dienen. Centnerszwer.

566. Tutton, A. E. H. — „*Die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe. — Eine Untersuchung des schwefelsauren und selensauren Ammoniummagnesiums und Ammoniumzinks.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 41 p. 321—380. 1905.

Siehe das Referat nach der englischen Publikation. No. 375, 1906. D'Ans.

567. **Wöhler,** Lothar und **Kasarnowski,** H. — *„Beitrag zur diluten Färbung der Alkali und Erdalkalihalogenide."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 353—370, 1905.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen L. Wöhlers wurde das natürliche blaue Steinsalz verschieden gefunden von dem durch Na-Dampf gefärbten durch die alkalische Reaktion des letzteren, die Temperatur der Entfarbung, die beim natürlichen 265°, beim künstlich gefärbten 570° ist, sowie durch ihr ganz verschiedenes Verhalten bei der Entfärbung. Da es Verff. gelang, farblose Flusspatstücke durch metall. Ca-Dampf tiefblau zu färben, so liessen sich ähnliche Unterschiede zwischen natürlichem blauen Fluorit und dem künstlich gefärbten nachweisen. Die Entfärbungstemperatur beträgt hierbei 440° bzw. 710°. Die Annahme organischer Färbung beim natürlichen Fluorit und Steinsalz wurde, wie schon früher bei jenem, nun auch bei diesem durch Nachweis und Bestimmung von organischer Substanz gestützt. Die durch Metalldampf gefärbten Halogenide von K, Na und Rb enthalten nicht mehr als 0,3 % überschüssiges Metall, so dass die Gewichtsanalyse keinen Aufschluss über die Färbung durch Metall gibt. Dagegen liess sich bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zeigen, dass die Färbung nur an der Kathode statt hat, das Eindringen des kathodischen Metalls in die Schmelze liess sich beim Abkühlen der Tiegelkathode verfolgen, so dass daraus erhellt, dass die Färbung durch das Metall bewirkt wird. Der künstlich blaue Fluorit enthielt auch 2,4 % überschüssiges metall. Kalzium. Ob das Metall in kolloider Lösung — als Lorenzscher Metallnebel — färbt, oder als kolloidales Subhalogenid wie es vom Ca und Ag in reiner kristallisierter Form bekannt ist, bleibt noch unentschieden. Autoreferat (L. W.).

568. **Gaubert,** P. — *„De l'influence des matières colorantes d'une eau mère sur la forme des cristaux qui s'en déposent (acide phtalique)."* C. R., t. 142, p. 219—222, 1906.

Ces cristaux sont remarquables par la facilité avec laquelle le réseau cristallin se laisse pénétrer par la matière colorante. A cette observation déjà connue (O. Lehmann) l'auteur ajoute cette constatation que la forme et la grosseur des cristaux subissent également des modifications. Les différentes faces n'ont pas une perméabilité égale aussi les cristaux obtenus offrent-ils la structure dite en sablier connue dans plusieurs minéraux et dont ces expériences fixent la signification. C. Marie.

569. **Collie,** J. N. — *„Syntheses by means of the Silent Electric Discharge."* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1540—1548, 1905.

In attempts to imitate, as far as possible, in the laboratory, the simple reactions occurring in living organisms (cf. Trans. Chem. Soc., 63, p. 329, 1893), the author has studied the effect of the silent electric discharge upon ethylene and upon mixtures of ethylene and carbon monoxide, and has obtained a variety of products in each case.

By polymerisation, ethylene gives rise to a series of complicated hydrocarbons, the chief product consisting of hydrocarbons boiling at a temperature near the boiling-point of $C_{10}H_{20}$ hydrocarbons: this molecule loses hydrogen and polymerises to a body somewhat resembling india-rubber, and possessing roughly its composition. Substances having about the same boiling-point as $C_{15}H_{30}$ are also produced.

Attention is drawn to the similarity between some of these condensation products and products of plant activity. E. W. Lewis.

Varia.

570. **Rakusin**, M. A. — *„Ob optičeskoj dějatelnosti važnějšich rastitelnych masel."* (Über die optische Aktivität der wichtigsten Pflanzenöle.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 442—451, 1905.

Der Verf. hat 21 der wichtigsten Pflanzenöle auf ihr Drehvermögen untersucht. Er fand, dass die meisten von ihnen nur sehr geringes Drehungsvermögen aufweisen, dessen Maximum in seltenen Fällen $\pm 0,5^0$ (saccharim.) erreicht und in den meisten Fällen zwischen $\pm 0,1^0$ und $\pm 0,3^0$ schwankt. Wahrscheinlich wird es durch Beimengungen verursacht. Stark drehen nur: Rizinusöl, Krotonöl und Saesamöl; alle drei drehen rechts.

Centnerszwer.

571. **Rakusin**, M. A. — *„K voprosu ob optičeskoj dějatelnosti Chlorofilla."* (Zur Frage nach der optischen Aktivität des Chlorophylls.) Prot. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 14, p. 10, 1905.

Ätherische Chlorophyllösungen lassen das polarisierte Licht schlecht durch. Bei der Rohrlänge von 50 mm konnte jedoch eine Drehung der Polarisationsebene durch Chlorophyllösung von der Konzentration 1 : 1600 konstatiert werden. Die Drehung betrug $+ 0,2^0$, was für reines Chlorophyll bei der Rohrlänge von 200 mm $+ 443,9^0$ ausmacht. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Centnerszwer.

572. **Rakusin**, M. A. — *„Optičeskaja dějatelnosti rastitelnych masel."* (Optische Aktivität der Pflanzenöle.) Prot. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 14, p. 56, 1905.

Verf. untersuchte einige Sorten der „trocknenden" Öle, das sibirische Zederöl und Bohnenöl. Alle untersuchten Öle erwiesen sich als inaktiv.

Centnerszwer.

573. **Wohl**, A. und **Losanitsch**, M. S. — *„Über die Benutzung der Luftabsorption nach Dewar für die Destillation im hohen Vakuum und eine verkürzte Form des MacLeodschen Vakuummessers."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 4149—4154, 1905.

Zur Herstellung von Vakua empfehlen die Verf. die Benutzung der von Dewar gefundenen Eigenschaft von Holzkohle (nach Verff. eignet sich Blutkohle noch bedeutend besser!) bei tiefen Temperaturen Luft ausserordentlich stark zu absorbieren.

Die Verf. beschreiben einen Apparat, mittelst dessen die letzten Reste der mit der Wasserstrahlpumpe nicht mehr entfernbaren Luft durch Blutkohle, die durch flüssige Luft gekühlt ist, absorbiert wird. Der Vorteil dieses Apparates ist der, dass die schwierige Herstellung absoluter Dichtung unnötig ist und gleichwohl ein Vakuum von 0,008—0,006 mm Hg erreicht werden kann.

Die Druckmessungen geschahen in einem MacLeodschen Vakuummesser, den Verf. in etwas abgekürzter Form verwandten.

R. Kremann

574. **Ruhmer**, E. — *„Vielfach-Telephonie mittelst des Telegraphons."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 744, 1905.

Der Verf. macht einige Bemerkungen zu der im Ref. 386 besprochenen Arbeit, indem er zunächst auf einige technische Punkte hinweist, die von der Beschreibung Giltays abweichen, und dann angibt, dass Induktionsstörungen, die den Apparat für die Vielfach-Telephonie ungeeignet machen könnten, in der Praxis nur sehr wenig hervortreten. A. Becker.

575. v. Federow, E. — *„Der einfachste Beweis des zur Bestimmung der Hauptstructurarten dienenden Satzes.“* ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 478—480, 1906. D'Ans.

Bücherbesprechungen.

576. Ditte, Alfred, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. — *„Étude générale des sels.“* 1 vol. de 304 pages. (Prix 10 francs.) H. Dunod et E. Pinat, Éditeurs, Paris, 1905.

Ce volume est destiné à l'enseignement dans les Facultés, il ne constitue pas par suite une étude bibliographique des sels mais un exposé méthodique des propriétés générales qu'ils présentent quand on les étudie par groupes homogènes.

Le point de vue commun nécessaire dans un ouvrage de cette nature pour relier les faits entre eux est constitué par les propriétés thermochimiques. Les Principes de la Thermochime trouvent par suite leur application constante dans tout ce volume qui ne constitue d'ailleurs qu'une première partie de l'oeuvre totale.

Cette première partie est consacrée aux sels binaires, hydrures, fluorures, carbures etc. etc., on y trouvera une foule de données numériques empruntées soit à l'ouvrage de M. Berthelot „Thermochimie, données et lois numériques“ soit aux mémoires publiés dans ces dernieres années.

C. Marie.

577. Bouty, E., Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. — *„Radiations. Électricité, Ionisation. Applications de l'Électricité. Instruments divers.“* 1 vol. in-8⁰ (23 × 14) de VI—420 p., avec 104 fig. (Prix 8 Francs.) Gauthier-Villars, Éditeur, Paris, 1906.

Ce troisième Supplément d'un ouvrage d'enseignement, classique en France, paraît à 6 ans de distance du deuxième et présente une étendue à peu près double. Dans l'intervalle écoulé, l'étude plus approfondie des rayons cathodiques, des phénomènes de la radioactivité et, en général, de tout ce qui touche au passage de l'électricité à travers les gaz a donné naissance à une nouvelle conception de la conductibilité électrique et de la constitution intime de ce qu'on appelait autrefois les fluides électriques. L'atome des chimistes a cessé d'être considéré comme insécable. Sa dissociation en deux éléments de grosseur très inégale donne naissance a deux électrons, l'un positif, l'autre négatif, dont les propriétés permettent d'interpréter les différences d'action, depuis longtemps connues, des électricités des deux signes. La foi des savants à l'égard de la non transmutabilité de la matière est ébranlée; la notion même de masse matérielle tend à être absorbée par celle de l'inertie électromagnétique. Une transformation aussi profonde des idées qui dirigent actuellement les physiciens dans une voie féconde en découvertes, doit provoquer une transformation parallele dans les méthodes d'enseignement. Il est impossible par suite de se désintéresser de théories qui ont déjà relié et éclairé tant de faits épars, demeurés jusqu'ici en dehors de l'enseignement élémentaire.

Parmi les Chapitres nouveaux qui peuvent dès aujourd'hui entrer dans le cadre d'un Traité de Physique, M. Bouty s'est borne a ceux qui ont trait à l'étude du rayonnement et de l'électricite, en insistant particulierement sur l'ionisation des gaz. Nous devons en outre citer particulierement comme devant intéresser les électrochimistes le chapitre IX qui traite de la Théorie des Ions.

C. Marie.

Varia.

570 **Rakusin, M. A.** — *„Ob optičeskoj dějatelnosti važn... masel."* (Über die optische Aktivität der wichtigsten P... russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37. p. 442—451, 1905.

Der Verf. hat 21 der wichtigsten Pflanzenöle au... untersucht. Er fand, dass die meisten von ihnen ... Drehungsvermögen aufweisen, dessen Maximum in se... (saccharim.) erreicht und in den meisten Fällen z... 0,3° schwankt. Wahrscheinlich wird es durch Bein... Stark drehen nur: Rizinusöl, Krotonöl und Saesamöl:

571 **Rakusin, M. A.** — *„K voprosu ob optičes...* (Zur Frage nach der optischen Aktivität ... russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 14, p. 10. 1905.

... Chlorophyllösungen lassen das ... der Rohrlänge von 50 mm konn... ... durch Chlorophyllösung vor... werden. Die Drehung betrug + ... der Rohrlänge von 200 mm + ... fortgesetzt.

572 **Rakusin, M. A.** — *„Optičeskaja d...* (... Aktivität der Pflanzenöle.) Pr... 1905.

... untersuchte einige Sorten der ... Alle untersuch...

573 **W... A.** und **Losanitsch, M.** ... *Dewar für* ... *Form des M...* ... p. 4149—4154. 1... ... von Vakua ... Eigenscha... ... bedeutend bess... ... absorbieren. ... beschreiben ein... ... Wasserstrahlpump... ... flüssige L... ... ist der, da... ... gleichwohl ... messungen ... in etw...

574 **Rutmer, S.** — ... Bd. 6. ... macht ... er zum ... den ... Pr...

... des vernis.
... lectro-optique
... fraction acciden-

C. Marie.

(Über feste Lösungen.)

... geschriebene Übersicht vom molekulartheoretischen ... 1890 gestellt hatte, wie auch ... und seine Schüler mit ... geführt haben. Daran schliesst ... welche nach den Einzelarbeiten ... Bd. 1, p. 258 und Bd. 2, p. 743). ... Übersicht über die bekannten ... organischen Stoffen unter besonderer ... konstitutiven Einflüsse.

Centnerszwer.

... *und Vergrösserung in optischen* ... f. d. physik. u. chem. Unterricht, ... 1905.

... Nachweis geführt werden, dass es möglich ... geometrischen Optik in die Schule ein... werden, die Bedeutung der Blenden er... die Strahlengangsverhältnisse in den ... Mikroskop, dem Galileischen und dem ... Ausführungen schliessen sich den ... zweiten Anfänge von Winkel... stets allgemeinverständlich ... dieses Kapitel der

Ehlers.

// Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. Mai 1906. No. 10.

Physik.

581. Engler, C. — *„Über die Radioaktivität der Thermalquellen von Baden-Baden."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 714—722, 1905.

Zur bequemen Bestimmung der Radioaktivität wurde ein leicht transportabler Apparat konstruiert, der darauf beruht, dass eine bestimmte Wassermenge in verschlossenen Behältern mit Luft geschüttelt wird und nach eingetretenem Gleichgewichte zwischen dem Emanationsgehalt der Luft und dem des Wassers und nach Einsenken des Zerstreuungszylinders eines Elektroskops die Leitfähigkeit der Luft und daraus die Radioaktivität gemessen wird. Besonders hervorhebenswert ist, dass die Anwesenheit von Thor in dem Badener Quellenschlamme nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl übereinstimmend mit Elster und Geitel aus einem stark aktiven Ammoniakniederschlage eine auf einen Bleidraht niedergeschlagene induzierte Aktivität erhalten werden konnte, die eine mit der Thorkurve nahe zusammenfallende Abklingung ergab. Dies ist entweder auf die Anwesenheit eines auch schon anderweitig gefundenen, sonst als Begleiter des Thors auftretenden Elementes oder aber auf die Gegenwart eines neuen radioaktiven Elementes zurückzuführen. Die Einzelheiten der Untersuchung, die sich auf eine grosse Zahl von Badener Thermalquellen erstreckt, müssen im Original nachgelesen werden.

E. Abel.

582. Muñoz del Castillo, José. — *„Estudios sobre la radioactividad de las aguas minero-medicinales."* (Über die Radioaktivität der spanischen Mineral- und Medizinalquellen.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., Bd. III, p. 249—251, Madrid, 1905.

583. Derselbe. — *„El mapa de la radioactividad hidro-minero-medicinal de España."* (Karte der in Spanien vorhandenen radioaktiven Quellen.) An. de la Soc. esp. de hidrología médica, Bd. XVII, No. 5 u. 6, Nov. u. Dez. 1905. S.-A.

Eine Übersicht über die der an zweiter Stelle genannten Arbeit beigegebene Karte — die Karte findet sich auch im Bericht des I. Intern. Kongresses zu Lüttich, p. XLII u. XLIII — zeigt, dass in Spanien an zwei Stellen, nördlich von Madrid in der Gegend von Torrelodones, Galapagar, Colmenarejo, Colmenar Viego und El Espinar und an der portugiesischen Grenze in der Gegend von Valencia de Alcántera, Albuquerque und Albala, beträchtlichere Mengen von Uranradium vorkommen, dass sich jedoch radioaktive Quellen auch an vielen anderen Punkten finden.

Werner Mecklenburg.

584. Muñoz del Castillo, José. — *„Discusión acerca del radio contenido en los minerales uraníferos de El Espinar (San Rafael)."* (Über das in den uranhaltigen Mineralien von El Espinar [San Rafael] enthaltene Radium.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., Bd. III, p. 323—326, Madrid, 1905.

585. Derselbe. — *„Minerales radioactivos de Barrueco Pardo (provincia de Salamanca)."* (Radioaktive Mineralien von Barrueco Pardo (Provinz Salamanca.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., Bd. III, p. 365, Madrid, 1905.

Gewisse Mineralien von Barrueco Pardo sind radioaktiv, und zwar scheint die Radioaktivität nicht von Ra, sondern von Th zu stammen.

Werner Mecklenburg.

586. Muñoz del Castillo, José. — *„Minerales radioactivos de bismuto en la Provincia de Córdoba.“* (Radioaktive Wismutmineralien in der Provinz Córdoba.) An. de la Soc. esp. de fís. y quim., Bd. III, p. 396 bis 397, Madrid, 1905.

587. Derselbe. — *„Minerales radioactivos de Torviscón (Provincia de Granada).“* (Radioaktive Mineralien von Torviscón [Provinz Granada].) Ebenda, Bd. III, p. 397—398, Madrid, 1905.

588. Derselbe. — *„Minerales radioactivos de Saucelle, en la provincia de Salamanca.“* (Radioaktive Mineralien von Saucelle [Provinz Salamanca].) Ebenda, Bd. III, p. 436—437, Madrid, 1905.

589. Derselbe. — *„Minerales radioactivos de Sierra Nevada, en la Provincia de Almeria.“* (Radioaktive Mineralien in der Sierra Nevada, Provinz Almeria.) Ebenda, Bd. III, p. 437—438, Madrid, 1905.

Werner Mecklenburg.

590. v. Schweidler, E. — *„Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung.“* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 1—3.

„Ist λdt die Wahrscheinlichkeit, dass ein (radioaktives) Atom innerhalb der Zeit dt eine Umwandlung erfährt, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass es eine Zeit t überdauere, gleich $e^{-\lambda t}$ und $\tau = \frac{1}{\lambda}$ seine mittlere Lebensdauer. Bei einer sehr grossen Zahl N gleichartiger solcher Atome wird daher, entsprechend dem Gesetz der grossen Zahlen, die Anzahl der nach der Zeit noch vorhandenen Atome gegeben sein durch $a = Ne^{-\lambda t}$. Es ist selbstverständlich, dass bei einer geringen Anzahl von Atomen der tatsächliche Verlauf ihrer Verminderung von diesem idealen Gesetz abweichen wird“, und es tritt darum die Frage auf, „ob die durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung zu ermittelnde ‚Streuung‘ die Grenzen empirischer Nachweisbarkeit erreichen kann.“ Indem betreffs der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verwiesen sei, sei hier nur bemerkt, dass sich nach Ansicht des Verf.s die „Streuung“ experimentell beobachten lassen muss. Eine experimentelle Untersuchung der Frage ist in Vorbereitung.

Werner Mecklenburg.

591. Meyer, St. und **v. Schweidler,** E. — *„Untersuchungen über radioaktive Substanzen. III. Mitteilung. Über zeitliche Änderungen der Aktivität.“* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIa, p. 387—395, 1905.

I. Über Abklingung von UX.

Die Verff. hatten früher (Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 113, p. 1057, 1904) gefunden, dass der wasserlösliche UX enthaltende Teil einer in Wasser und Äthyläther gelösten Menge von Uranylnitrat die abnormale Abklingungskonstante von zwei Tagen (Abfall auf die Hälfte) ergab, während die andere Fraktion beim Anstieg den normalen, bereits bekannten Wert von 22 Tagen lieferte.

Bei Wiederholung der Versuche konnte dieser Unterschied der beiden Fraktionen, der keinesfalls durch Beobachtungsfehler bedingt sein konnte, nicht wieder reproduziert werden, in beiden Fraktionen wurde die normale Abklingung beobachtet. Begleiterscheinungen bei diesen Kontrollmessungen deuten darauf hin, dass es sich hier um die Entwickelung von Radium-

emanation handelt. Es lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob Radium von vornherein als Verunreinigung vorhanden war oder im Sinne Soddys als Zerfallsprodukt des Urans im Präparat entstanden ist.

II. Übereinanderlagerung von induzierten Aktivitäten.

Durch experimentelle Versuche beweisen die Verf. die Annahme, dass zwei gleichzeitig vorhandene induzierte Aktivitäten unabhängig voneinander abklingen, sich also additiv zusammensetzen.

III. Abklingung von Radiotellur.

Dieselbe erfolgt nach einem Gesetz der Formel $e^{-\lambda t}$. Die mittlere Lebensdauer beträgt nach Verff. 195,6 Tage, während W. Markwald den Wert 201,7 Tage findet.

IV. Abklingung von Radioblei.

Radioblei besitzt bloss α-Aktivität. Die Abklingung erfolgt nach dem gleichen Gesetz wie die des Radiotellurs.

V. Über das Verhältnis von Radiotellur, Radioblei und Radium E.

Wahrscheinlich dürften die drei genannten Stoffe identisch sein.

R. Kremann.

592. **Meyer**, S. und v. **Schweidler**, E. — „*Untersuchungen über radioaktive Substanzen. IV. Mitteilung. Zur Kenntnis des Aktiniums.*“ Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114. Abt. IIa, p. 1147—1158, 1906.

Die Verf. fassen ihre Versuchsergebnisse, wie folgt, zusammen: Ein von den Hrn. Haitinger und Ulrich mit den aus Uranpecherz gewonnenen seltenen Erden als Aktinium abgeschiedenes Präparat erwies sich als nur spurenweise mit Radium verunreinigtes Aktinium. Die Halbierungskonstante der induzierten Aktivität (H · C) ist im Mittel 36⁰, doch sind die Abweichungen der Einzelnwerte auffallenderweise nicht unbedeutend. Durch Erhitzung zur hellen Rotglut lassen sich die induzierten Aktivitäten AcA (H · C = 36′) und AcB (H · C = 1,5′) trennen, indem bei dieser Temperatur AcA verdampft. Die induzierte Aktivität hat einen geringen Bestandteil (etwa $1^1/_2{}^0/_0$) durchdringende Strahlung. Eine von Radiumrestaktivität verschiedene Restaktivität konnte mit grosser Sicherheit nachgewiesen werden. Die Induktion lässt sich an Kathoden, wie bei Thor und Radium, beträchtlich konzentrieren. Die Debiernesche Wirkung eines Magnetfeldes auf supponierte positive aktivierende Ionen wird als nicht vorhanden aufgefasst und durch Luftströmungen etc. erklärt.

R. Kremann.

593. **Meyer**, S. und v. **Schweidler**, E. — „*Untersuchungen über radioaktive Substanzen. V. Mitteilung. Über Radioblei und Radiumrestaktivität.*“ Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIa, p. 1195—1219, 1905

I. Radioblei.

Die Versuche der Verff. ergaben, dass im Radioblei ein nichtstrahlender, sich aber umwandelnder Stoff vorhanden ist. Über dessen zeitliches Abklingen, das jedenfalls sehr langsam erfolgt, lässt sich aus den Versuchen der Verff. nichts angeben. Aus genanntem Stoff entwickelt sich eine β-strahlende Substanz, die abgetrennt, mit einer Halbierungskonstante von ca. 6—7 Tagen (λ = 0,10—0,11) abfällt. Aus dieser entwickelt sich eine α-strahlende Substanz, deren Halbierungskonstante von der Grössenordnung 135 Tage ist.

II. Radiumrestaktivitäten.

Es liess sich feststellen, dass die auf die induzierte Aktivität RaC folgende Restaktivität nach einem logarithmischen Gesetze ansteigt,

dem die Halbierungskonstante H · C = 135,5 Tage entspricht, die gleiche Konstante, die die Verff. für Radioblei und Radiotellur gefunden hatten. Bei der Restaktivität ist ein β-strahlender Bestandteil (RaD_1) vorhanden. Durch Erhitzen wird der aktive Bestandteil (RaE) verdampft, während, wie sich aus der Nachentwickelung zeigt, die Muttersubstanz (RaD) unbeeinflusst ist. R. Kremann.

594. **Mache,** H. und **Meyer,** S. — *„Über die Radioaktivität der Quellen der böhmischen Bädergruppe: Karlsbad, Marienbad, Teplitz-Schönau, Dux, Franzensbad, sowie von St. Joachimstal."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. **114**, Abt. IIa, p. 355—387, 1906.

Der Inhalt dieser Arbeit wurde bereits nach der gleichlautenden, in den Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 595 erschienenen Arbeit referiert (cf. Ref. No. 1511, Bd. II). R. Kremann.

595. **Mache,** H. und **Meyer,** S. — *„Über die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. **114**, Abt. IIa, p. 545—553, 1905.

Vgl. die gleichlautende Arbeit: Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 595 bis 625, 1905 (cf. Ref. No. 82, Bd. III, 1906). R. Kremann.

596. **Mache,** Heinrich und **Meyer,** Stefan. — *„Über die Radioaktivität österreichischer Thermen."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905); Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 18—36; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 692—700.

Die Abhandlung enthält im wesentlichen eine Zusammenstellung der von Mache und seinen Mitarbeitern über die Radioaktivität österreichischer Mineralquellen publizierten Untersuchungen (vgl. Physikal.-chem. C., II, No. 1510 u. 1511). Werner Mecklenburg.

597. **Giesel,** F. — *„Über β-Polonium."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 780 bis 782, 1906.

Der Verf. erhielt an einer Wismutabscheidung bei der Radiumgewinnung ein von dem Curieschen Polonium, das wesentlich nur α-Strahlen aussendet, verschiedenes Präparat. Das vom Verf. erhaltene Polonium sendet β-Strahlen aus, die eine mittlere Lebensdauer von 8,86 Tagen besitzen.

In den von Rutherford untersuchten Radiumabkömmlingen finden sich keine mit Zeitkonstanten von obigem Werte.

Deshalb werden erst weitere Untersuchungen über die eventuelle Stellung des β-Poloniums zur Reihe der Zerfallsprodukte des Radiums zu entscheiden haben. R. Kremann.

598. **Riecke,** E. — *„Über Absorptionsverhältnisse der Strahlen des Radiums und des Poloniums."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 46—51; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 683—684.

„Auf die ebene Grenzfläche eines absorbierenden Körpers falle senkrecht ein Gemisch verschiedener, aber ihrer Natur nach unveränderlicher, z. B. optischer Strahlen. Ihre Intensitäten seien $i_1, i_2, i_3 \ldots$, ihre Absorptionskoeffizienten $k_1, k_2, k_3 \ldots$ In der Tiefe h unter der Grenzfläche ist dann die gesamte Intensität der Strahlung

$$J = i_1 e^{-k_1 h} + i_2 e^{-k_2 h} + i_3 e^{-k_3 h} + \ldots + i_n e^{-k_n h}.$$

Hier sei

$$k_1 > k_2 > k_3 > \ldots > k_n.$$

Setzen wir andererseits

$$J = J_0 e^{-kh}, \text{ wo } J_0 = i_1 + i_2 + i_3 + \ldots + i_n,$$

so ist für genügend kleine Werte von h

$$k - \frac{hk^2}{2} = \frac{i_1k_1 + i_2k_2 + \ldots}{J_0} - \frac{h}{2}\,\frac{i_1k_1^2 + i_2k_2^2 + \ldots}{J_0}$$

oder

$$k = \frac{i_1k_1 + i_2k_2 + i_3k_3 + \ldots}{J_0} - \frac{h}{2}\left\{\left(\frac{i_1k_1^2 + i_2k_2^2 + \ldots}{J_0}\right) - \left(\frac{i_1k_1 + i_2k_2 + \ldots}{J_0}\right)^2\right\}$$

Den Koeffizienten k bezeichnet der Verf. als „scheinbaren Absorptionskoëffizienten".

Ist die absorbierende Schicht sehr dünn, so ist der scheinbare Absorptionskoeffizient gleich dem Mittelwert des wahren Absorptionskoeffizienten, ist sie aber sehr dick, so ist

$$J = i_n e^{-k_n h} = J_0 e^{-kh}$$

und es wird

$$k = k_n + \frac{\log J_0 - \log i_n}{h},$$

d. h. er nähert sich der Grenze $k = k_n$. Bestimmt man also den Absorptionskoëffizienten für verschiedene Schichtdicken, so erkennt man, ob die Strahlung homogen ist, und da ferner der Absorptionskoeffizient einer homogenen Welle durch die Absorption nicht verändert wird, eine korpuskulare Strahlung aber durch Zusammenstoss mit den Molekülen der absorbierenden Substanz inhomogen wird, der Absorptionskoeffizient also nicht konstant ist, so kann man auch entscheiden, ob eine Wellenbewegung oder eine Korpuskularstrahlung vorliegt. Der Absorptionskoeffizient der α-Strahlen des Ra erweist sich bei der Untersuchung als konstant, die Strahlen müssen also eine Wellenbewegung sein, ein Resultat, das mit dem Verhalten der α-Strahlen im magnetischen Felde in einem — bisher unaufgeklärten — Widerspruche steht. Die α-Strahlen des Poloniums sind korpuskularer Natur. Die γ-Strahlen des Ra erweisen sich bei der Absorption in Blei als inhomogen; der Teil der γ-Strahlen, die den kleinsten Absorptionskoeffizienten haben, die „Reststrahlen" werden von verschiedenen Metallen proportional ihrem spezifischen Gewichte absorbiert.

Werner Mecklenburg.

599. v. **Lerch**, F. — *„Über das Th X und die induzierte Thoraktivität."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIa, p. 553—585, 1905.

Vgl. die gleichlautende Arbeit: Monatsh. f. Chemie, Bd. 26, p. 899, 1905 (cf. Ref. No. 83, Bd. III, 1906).

R. Kremann.

600. **Marckwald**, W. — *„Über die Radioaktivität der Uranyldoppelsalze."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 200—203, 1906.

Die Untersuchungen des Verf. ergaben, dass die Uranyldoppelsalze Lichtstrahlen aussenden und zwar das Kalium- und Äthylendiaminuranylnitrat in sehr viel höherem Grade als Thalliumuranylnitrat, das Äthylendiaminsulfat sowie das Uranylnitrat.

[illegible]

[illegible] Werner Mecklenburg.

[illegible] — „Étude de [illegible]" Bericht des I. Intern. [illegible] Physikal. [illegible] —715.

[illegible] einer früheren Mitteilung (vgl. [illegible] und zwar konnten die Verff. [illegible] erweitern. [illegible] verwiesen [illegible]

Werner Mecklenburg.

[illegible] Lewis, [illegible] — „The [illegible] Colored-flame Gases." [illegible] Physikal. [illegible] p. 226—228.

[illegible] zusammengefassten Ergebnisse der Arbeit, er- [illegible] der verschiedenen Salze in die [illegible] Leitfähigkeit der Flammengase, [illegible]

1. [illegible] Ionen desselben Vorzeichens aus äqui- [illegible] Alkalimetalle sehr angenähert die [illegible]
2. [illegible] aller Ionen gleichen Vorzeichens aus äqui- [illegible] Lösungen von Salzen der Calciumgruppe dieselbe und [illegible] kleiner als die Hälfte der entsprechenden Geschwindig- [illegible] Alkalimetallen;
3. [illegible] Geschwindigkeit der negativen Ionen etwas kleiner ist als die der positiven;
4. die spezifische Ionengeschwindigkeit im umgekehrten Verhältnis der Quadratwurzel der Konzentration variiert."

Werner Mecklenburg.

[illegible] Hemptinne, Alex. de. — „Sur la terminologie relative aux phénomènes d'ionisation." Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, [illegible] Sept. 1905), Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 104. [illegible] Physikal. Z[illegible], Bd. VI, p. 918—920. 1905.

Der vorliegende auf Wunsch der Kongressleitung gehaltene Vortrag behandelt die Vereinheitlichung der Terminologie der Ionisationserscheinungen.

die weitere Erörterung der Frage wurde auf den nächsten Kongress verschoben. Werner Mecklenburg.

605. Radakovits, J. — *„Ionisierung der Gase durch galvanisch glühende Drähte."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIa, p. 759—783, 1906.

Der Verf. untersuchte bei höheren und geringen Drucken den Spannungsabfall, wie er in Luft und Kohlensäure durch glühende Drähte von Platin, Kohle, Iridium, Osmium und Tantal statthat. Der dem Grad der Ionisation proportionale Spannungsabfall erfolgte — abgesehen von einigen Unregelmässigkeiten, die aber nur eine prozentische Störung bewirkten — genau dem Exponentialgesetz folgend. R. Kremann.

606. Matthies, W. — *„Potentialmessungen an elektrodenlosen Röhren."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905); Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 7—17; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 690–692. Werner Mecklenburg.

607. Geiger, H. — *„Erscheinungen bei sehr starken Strömen in Entladungsröhren."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 41 bis 45; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 913—914.

Die Arbeit berichtet über Temperatur und Strahlungsverhältnisse in Entladungsröhren, deren Kathode nach der bekannten Vorschrift von Wehnelt (Ann. d. Phys., 14, 425) aus einem mit CaO bedeckten Pt-Blech hergestellt ist und, da der Kathodenfall fast gleich Null ist, Strömen von mehreren Ampère Stärke den Durchgang gestattet.

Werner Mecklenburg.

608. Dufour, Henri. — *„Observations sur quelques phénomènes actino-électriques."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 61—70; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 872—877.

Die Abhandlung enthält Untersuchungen über die Entladung elektrisch geladener Körper unter dem Einflusse der von einem glühenden Körper ausgehenden Strahlung (Hallwachs-Phänomen).

Werner Mecklenburg.

609. Sagnac, G. — *„Les méthodes d'étude experimentelle de la transformation des rayons X et des rayons secondaires qui en résultent."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 146—163; Physikal. ZS., Bd. VII, p. 41—50, 1906.

610. Derselbe. — *„Classification et Mécanisme de diverses actions électriques dues aux rayons X."* Derselbe Bericht, Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 164—176; Physikal. ZS., Bd. VII, p. 50—56, 1906.

Werner Mecklenburg.

611. Piltschikoff, N. — *„Les Rayons Moser."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905); Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 143—145; Physikal. ZS., Bd. VII, p. 69—70, 1906.

Unter „Moserstrahlen" versteht der Verf. die von einer durchaus reinen Metallfläche ausgehenden Strahlen; die „positiven" Strahlen zersetzen AgBr, die „negativen" stellen es wieder her, die „neutralen"

... Einfluss. Mn, Al, Zn, Cd, ... und kolloidales Ag senden ... neutrale, Au, Ir, Ro, Ru. ... Anwesenheit von Wasserdampf ... hem Masse, ein magnetisches ... Strahlen keinen Einfluss aus, ein ... ab; die positiven und die nega- ... strahlen; mit Metalldämpfen oder ... identisch.

Werner Mecklenburg.

... *durch die Entfernung der Oxyd- ... magnetischer Eigenschaften von Eisen-*, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114.

... gaben, dass die Entfernung der Oxyd- ... ehtliche Änderung des Hysteresisverlustes, ... enten Magnetismus und der Koerzitivkraft ... sind, wie zu erwarten, umso stärker, je dünner ... hängig von der angewandten Maximalfeldstärke

R. Kremann.

Stöchiometrie.

... *zur Kenntnis der allotropen Formen des* ... Bd. 39, p. 697—704, 1906.

... warzen kristallinischen, beim Erhitzen von amorphem ... erhaltenen und der aus Lösungsmitteln gewonnenen ... des Selens ist die metallische graue Form des Selens ... teresse. Ihre Eigenschaft, durch Belichtung ihre Leit- ... elektrischen Strom zu vermindern, wurde von einigen ... die Existenz zweier verschieden gut leitender, durch Be- ... ander übergehender Selenmodifikationen erklärt. Andere ... den Grund dieser Eigenschaft in Verunreinigungen, die dem ... ten.

... verwandte im Gegensatz zu den älteren Autoren sorgfältig ... Selen und konnte zeigen, dass zwei verschiedene Formen des ... leitenden Selens existieren.

... stellte sich heraus, dass die zuerst durch Erhitzen des amorphen ... entstehende graue kristallinische Form (Modifikation A) labil ist.

... allen Temperaturen über 170° geht diese Modifikation A unter ... Wärmetönung in eine zweite Modifikation B über unter starker ... des Leitvermögens.

... aber nicht bei allen Temperaturen die Form B die stabilere, ... es zeigte sich die merkwürdige Tatsache, dass im Intervall 217 ... ein Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen des Selens als ... beständige Form besteht.

R. Kremann.

614. Jones, H. O. — *„The Stereoisomerism of Substituted Ammonium ...*" Trans. Chem. Soc., Bd. 87, p. 1721—1735. 1905.

... is shown conclusively by the author that the α- and β-phenyl- ... methylallylammonium compounds of Wedekind (Ber. 32, p. 517, 3561, ... are not even isomeric, but that the β-compound is in reality phenyl-

benzyldimethylammonium iodide, the analyses published by Wedekind as well as those by Hantzsch and Horn (Ber., 35, p. 883, 1902) being incorrect. There remains, therefore, no single example of a pair of stereoisomeric nitrogen compounds of the type NabcdX.

According to the author's view, brought forward in the paper, the three groups in tervalent nitrogen compounds lie in the same plane with the nitrogen atom, and the quinquevalent compound possesses the „pyramidal" configuration. During the change of valency, the radicles group themselves into the most stable configuration, which is always the same for the same five radicles, and is independent of the order in which they are introduced into the compound.

Optical isomerism is, therefore, the only indication of the spatial configuration of the groups around a nitrogen atom, and the behaviour of the asymmetric carbon and nitrogen atoms is very similar (cf. Jones, Proc. Camb. Phil. Soc., Bd. 12, p. 466, 1904; Trans. Chem. Soc., Bd. 87, p. 135, 1905 [These Abstracts, 1905, No. 972]; Scholtz, Ber., Bd. 37, p. 3627, 1904; Bd. 38, p. 595, 1905; Wedekind, Ber., Bd. 38, p. 1843, 1905). E. W. Lewis.

615. Wartenberg, H. — *„Das Molekulargewicht des Silberdampfes."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 381—385, 1906.

Der Verf. ermittelte nach der von Nernst angegebenen Methode (ZS. f. Elektrochemie, Bd. 9, p. 622, 1903) die Dampfdichte des Silbers und fand, dass in der Nähe des Siedepunktes Silber als Dampf einatomig ist. R. Kremann.

616. Wade, J. — *„The Influence of Water and Alcohols on the Boiling Point of Esters. I. A Modification of Markownikoff's Method of Preparation."* Trans. Chem. Soc., Bd. 87, p. 1656—1668, 1905.

The author finds that the Markownikoff method for the preparation of esters by continuous distillation (Ber. d. dtsch. chem. Ges., Bd. 6, p. 1177, 1873) proceeds readily, in most cases, at 100°, and in the presence of any strong acid; by suitable modification the method can be used for the preparation of ternary mixtures of ester, alcohol and water, and of the constituent esters of these mixtures, in quantity.

Binary and ternary mixtures of minimum boiling-point have been obtained from mixtures of ethyl acetate, ethyl alcohol and water.

The ternary mixture boils at 70,3° (corr. and reduced to 760 mm), has a specific gravity of 0,9085 at 15°/15°, and consists of ester 83,2 parts, alcohol 9 parts, and water 7,8 parts, by weight.

The first binary mixture boils at 70,45°, the boiling-point being exceedingly sharp, and consists of ester 91,4 parts, water 8,6 parts.

The second binary mixture boils at 71,8°, has the specific gravity 0,8682, and consists of ester 69,4 parts, alcohol 30,6 parts. E. W. Lewis.

617. Tumlirz, O. — *„Die stabilen und labilen Zustände der Flüssigkeiten und Dämpfe."* Sitz.-Ber. d. Wien. Akad., Bd. 114, Abt. IIa, p. 167—187, 1906.

Der Verf. stellt auf Grund mechanischer Vorstellungen und mit Zugrundelegung des Prinzips der virtuellen Verschiebungen die Kennzeichen auf, unter denen die Flüssigkeiten und Dämpfe sich stabil oder labil verhalten.

Strahlen haben auf das AgBr überhaupt keine Fe, Se, Fe, Co, Ni, Si, B, Pb, Sb, Sn, Zr, Pt, P positive, Os, Ta, Ti (?) negative. Cu und Mes Mo und Hg keine Moserstrahlen aus; die An befördert die Aussendung der Strahlung in be oder elektrisches Feld üben auf die Strahl schwacher Luftstrom aber lenkt sie stark ab tiven Moserstrahlen erzeugen Sekundärstr mit H_2O_2 sind die Moserstrahlen nicht iden

612. Graziadei, H. — *„Über die dur schicht bewirkten Änderungen magnet Nickel- und Kobaltblechen."* Sitz.-B Abt. IIa. p. 843—876, 1905.

Die Versuche des Verf. ergaben schicht zuweilen eine sehr beträchtlich der Magnetisierung, des remanenten bewirkt. Diese Änderungen sind, wie die Bleche sind, und sind abhängig v des Magnetisierungskreises.

Stöch

613. Marc, R. — *„Notiz zur Selens."* Chem. Ber., Bd. 39.

Neben der schwarzen krist Selen auf 80—130° erhaltenen roten Modifikation des Selens von besonderem Interesse. Ih fähigkeit für den elektrische Forschern durch die Existenz ichtung ineinander übergeh Forscher sahen den Grund di Selen anhafteten.

Der Verf. verwandte gereinigtes Selen und kon metallischen leitenden Sel

Es stellte sich hera Selens entstehende grau

Bei allen Temper Wärmetönun ... des Leitver

Es ist aber ni ... es zeigte ... ein Gleich ... beständig

614. Jones, H. ...

... showi ... methylallyl ... are not

---

auf

des-
37, 148.
results are

al Arsenious

allic salt the preci- of a complex hydro-

$S + 2HCl$.

the behaviour of uni-, bi- cess; they find that quadri- um do not coagulate arsenious

perties of Colloidal Ferric de. various „grades" of the hydroxide by case of arsenious sulphide. The coa- ride has also been studied.

Section III.

ase of Coagulation.

ive dyeing" and coagulation by metallic colloidal ferric hydroxide and arsenious and aniline-blue.

E. W. Lewis.

kristallinisch-flüssige Substanzen." Chem.

Beobachtung, dass der Azoxybenzoë- Azoxyanisol eine kristallinisch flüssige 114° und 121°. Da bei beiden Azoxy- Reduktion zu Azokörpern verloren geht, Azoxygruppe der Träger der genannten homologen Ester der Azoxybenzoësäure Fähigkeit zur Bildung einer kristallinisch- heinbar die Parastellung von Einfluss, da Ortho- und Metaazoxybenzoësäureester ob-

Bindung einen begünstigenden Einfluss aus. p-Azoxyzimtsäure bilden eine kristallinisch-

Bindung, z. B. Bromaddition, geht diese

benzolacetophenon in dem geringen Intervall kristallinisch flüssige Phase.

...benzalazinen hat nur das Azetyl- und Benzoyl- ... kommt hinwieder nicht zu den ent- ... verschwindet auch bei Einführung ...ranzen als kristallinisch-flüssig er- ...satz von OCH_3 durch NH_2, $N(CH_3)_2$

... befähigt zur Bildung von kristallinischen

... dass jedenfalls ein Zusammenhang zwischen ...en flüssigen Phase und der chemischen Kon-
R. Kremann.

... „*Über die Dichten von Soda- und Ätznatron-...ung.*" Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. ... 1905 u. Mon. f. Chem., Bd. 27, p. 13—30, 1906. ...s.-chem. Centralbl., II, p. 459) gegebenen Formeln für ...dalösungen werden durch neue ersetzt, welche im ...essere Übereinstimmung mit den Beobachtungen geben.

$$d_w^t + (0{,}053348 - 00^4 5650\, t + 0{,}0^6 3603\, t^2) N_t - (0{,}0010962 - 0{,}0^5 3583\, t + 0{,}0^7 1873\, t^2) N_t^2$$

$$d_t = d_w^t + (0{,}0103829 - 0{,}0^4 15527\, t + 0{,}0^7 643\, t^2) P + (0{,}0^4 3689 + 0{,}0^6 1534\, t - 0{,}0^9 865\, t^2) P^2.$$

...e stellen die Beobachtungen zwischen 16 und 90° auf 0,001, ...en 10—100° auf 0,002 dar. Bei 0° erreicht der Fehler 0,004. Die ...sche Tabelle steht innerhalb ihrer Fehlergrenzen (0,003—0,004) mit ...en Formeln im Einklang.

Die Formel für die Dichten der Natronlaugen als Funktion des Prozentgehaltes hat zu lauten:

$$d_t = d_w^t + (0{,}0116027 - 0{,}0^4 25111\, t + 0{,}0^6 10222\, t^2) P - (0{,}0^4 10817 - 0{,}0^6 36748\, t + 0{,}0^9 2034\, t^2) P^2.$$

Durch diese Änderungen waren auch Änderungen der Formeln für gemischte (NaHO und Na_2CO_3 enthaltende) Lösungen bedingt, bezüglich derer auf das Original verwiesen sei.

In den Formeln bedeuten d_t Dichten bei t° C., bezogen auf Wasser von 4°, d_w^t Dichten des reinen Wassers bei t°, N_t die Normalität bei t°, P Prozente Na_2CO_3 bzw. NaHO. Autoreferat.

621. Schuyten, M. C. — „*Viskositätsbestimmungen von wässerigen Antipyrinlösungen.*" Chem. Ztg., Bd. 30, p. 19, 1906.

Der Verf. hat in Ostwaldschen Röhren die Viskosität von Antipyrinlösungen bestimmt und findet

für	$\frac{n}{1}$	$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{1000}$ Lösung.
η =	1,707	1,050	1,014	1,006.

Otto Brill.

622. Rodriguez Carracido, José. — „*Crioscopia de las aguas bicarbonatadas.*" (Das kryoskopische Verhalten bikarbonathaltiger Wässer.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., Bd. IV, p. 26—29, Madrid, 1904.

Im ersten Teile der Arbeit wendet sich der Autor gegen die von L. Graux (siehe Bd. III, Nr. 420) ausgesprochene Ansicht, dass die Gefrier-

Wegen der Einzelheiten ... wässer ihrem in wasserfreiem
die Originalarbeit verwiesen ... proportional sei, und zwar
... darauf, dass Graux den Wert für

618. Linder, E. and Picton. ... unzulässigen — Annahme, dass
Part. IV." Trans. Chem. ... net hat.

The present paper repre... von ihm erhaltenen, sich auf das
cribed by the authors (cf. ... beziehenden kryoskopischen Daten
1892; Bd. 67, p. 63, 189... die gelöste, wie die gesamte in
arranged in three sections; ... die Depression des Gefrierpunktes
... Kohlensäure
The Physical and Che... untersuchte französische Wasser enthält mehr
... untersuchte spanische Wasser hingegen weniger
When arsenious sulph... und wegen dieses Konzentrationsunterschiedes ist
pitate produced is regar... elektrolytischen Dissoziation beider Wässer sehr ver-
sulphide ... Fehler, welcher bei Beurteilung der vom ersten
x As_2S_3, ... pression möglich war, bei Interpretation des beim
... achteten kryoskopischen Verhaltens nicht begangen
The authors discu...

Autoreferat.

and ter-valent metals ...
valent metals such as ... über die *Bedeutung des Wassers für die Bildung*
sulphide in dilute solu... *aus Seifen.*" ZS. f. physiol. Chem., Bd. 47.

The Physical a... Arbeiten die kolloidalen aus Aminseifen und
... Alkalisalzen unter Zusatz geeigneter Stoffe
These have bee... Quellungskörper näher beschrieben und ist
methods similar to ... der kolloidalen Lösungen gelangt, welche einen
gulation of the co... zwischen den kleinsten Teilchen aller
... ein Rotieren der Moleküle in sehr kleinen ge-
... Gleichgewichtslagen und Oberflächen annimmt.
... Überführung der festen kristallisierten Seifen.
The analogy ... palmiat, Oleat, Stearat in kolloidale Lösung
salts, is demonstr... körper als chemisches Agens eine Rolle, indem
sulphide, using ... Spaltung in Säure und Base bewirkt, welche für die
... säuren nahezu mit dem Schmelzpunkt zusammen-

619. Vorländer. ... auch die mechanische Wirkung des Wassers, indem
Ber., Bd. 39. ... Fällen reines, in welchen durch passende Zusätze
Der Verf. ... Wasser für das Zustandekommen der Erscheinungen
säureäthylester ... Seifen erforderlich ist. Der Siedepunkt des Wassers
Phase aufweist ... (selbst in 30 % Lösung) nur ganz unwesentlich
derivaten diese ...
so schliesst ... stellung der kolloidalen Hohlkörper aus Heptylaminseifen
Erscheinung ... Wasser verwendet, so bleiben die entstehenden Hohl-
haben nicht ... nach dem völligen Aufhören der Quellungserscheinungen
flüssigen Pha... in lebhafter Bewegung, ein interessanter Fall Brownscher
weder Ortho... Verf. führt diese auf Wirbel- und Rotationsbewegungen
gena... zurück und hält das Wasser im Sinne seiner oben
Da... demnach „für eine unter den Flüssigkeiten ganz hervor-
Säm... substanz".
flüss...

H. Aron.

... „*Über den Zusammenhang zwischen Molekular-*
Fäh... *Drehungsvermögen eines gelösten aktiven Körpers.*" Chem.
zw... 658—676. 1906.
... Äusserungen von Patterson (cf. Ref. No. 482, Bd. III, 1906)
... indem er an Hand eines ausgedehnten Tatsachen-

materials zeigt, dass eine Wechselbeziehung zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen gelöster aktiver Stoffe sicherlich vorhanden sein müsse.

R. Kremann.

625. **Agerer**, F. — *„Über magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Salzlösungen und Bestimmung der absoluten magnetooptischen Konstanten für Wasser."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114. Abt. IIa, p. 803—830, 1905.

Die Versuche des Verf. ergaben, dass wässerige Lösungen von NaCl, NaJ und KJ bei Abnahme des Prozentgehaltes eine Zunahme der spezifischen magnetischen Drehung zeigen. CdJ_2 verhält sich gerade umgekehrt. An Lösungen von KCl und Na_2SO_4 konnte eine Änderung mit Bestimmtheit nicht konstatiert werden.

Die magneto-optische Konstante des Wassers bei 18° ergab den Wert 0,01309.

R. Kremann.

Chemische Mechanik.

626. **Tammann**, G. — *„Über Aluminiumantimonlegierungen."* (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XVIII.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 53—60, 1906.

Die Erstarrungserscheinungen in der Reihe der Aluminiumantimonlegierungen sind von Gautier (Contribution a l'étude des alliages, 1901, p. 112) und Campbell und Mathews (Journ. Am. Chem. Soc., 24, 259, 1902) untersucht worden. Die Linie der Anfangserstarrungspunkte zeigt nach den verschiedenen Autoren ganz ähnlichen Verlauf, während die Absolutwerte ziemlich stark differieren. Es treten zwei Maxima auf, das eine bei ca. 16—20% Al, das andere bei 68% Al. Die Maxima sind verbunden durch eine kontinuierliche konvex zur Konzentrationsachse verlaufende Linie. Die mikroskopische Untersuchung und andere Erscheinungen bewiesen nur die Existenz einer Verbindung AlSb (18,39% Al), so dass für das zweite Maximum, dessen etwas variable Lage und die Unterschiede der Absolutwerte der Anfangserstarrungspunkte die Erklärung fehlte. Diese erscheint nun möglich auf Grund der Annahme, dass sich die Verbindung der beiden Komponenten nur langsam vollzieht. Dann hängt die Form der Erstarrungspunktslinie von der Dauer des Erhitzens ab. Werden die Legierungen nur so kurze Zeit geschmolzen, dass sehr wenig von der Verbindung gebildet ist, so erhält man die aus zwei Zweigen mit einem eutektischen Punkt bestehende Erstarrungspunktslinie der Systeme zweier Komponenten ohne Verbindung. Werden die Legierungen so lange erhitzt, dass der jeweilig mögliche Maximalgehalt der Verbindung vorhanden ist, so erhält man die aus drei Zweigen mit zwei eutektischen Punkten bestehende Erstarrungspunktslinie der Systeme zweier Komponenten mit einer Verbindung. Liegt die Erhitzungsdauer zwischen diesen extremen Möglichkeiten — so erhält man auch — gleichmässige Behandlung aller Legierungen vorausgesetzt — zwischen den beiden Grenzfällen liegende Erstarrungspunktskurven. Die Kristallisationserscheinungen entsprechen dann aber immer denen der ternären Systeme.*) In solchen Fällen können auch dann, wenn nur eine Verbindung existiert, zwei Maxima auftreten, die dann

*) Es handelt sich hier also um die kürzlich von Bakhuis-Roozeboom theoretisch und experimentell behandelten pseudobinären Systeme.

Anmerk. d. Ref.

der Verbindung Aus-
...keit der Verbindung und
...zierter werden die Er-
...en nicht — wie bisher

...ge Komponenten nur wenig
...Nachweis erbringen, dass die
... somit die Anfangserstarrungs-
...auer der Erhitzung abhängen.
...eigentümlichen Erscheinungen
...klärung gefunden.

Koppel.

...gen des Thalliums mit Kupfer
... Mitteilungen aus dem Institut
... Göttingen. XIX.) ZS. f. anorg.

... — Kupfer.

...gskurven der Schmelzen von 100%
... die beiden Metalle, beim Schmelzpunkt
... völlig mischbar sind. Aus thallium-
... scheidet sich zuerst Kupfer ab, die zu-
... sich bis 35,1% Thallium an, wobei der
... Bei weiterer Abscheidung von Cu bildet
... Tl.
... zerfallen sogleich in zwei Schichten von
...; erstere wird bei 950° unter Abscheidung
... bei 302°, als Eutektikum, was sich durch
...ühlungskurven zu erkennen gibt. Reines
... wodurch sein Schmelzpunkt von 311° auf
...slichkeitskurve der beiden flüssigen Metalle
... Voraussichtlich mischen sich bei höheren
...llständig. Mischkristalle von Thallium und

Thallium — Aluminium.

... Metalle sind gar nicht oder nur sehr wenig
... erhält man immer zwei Schichten, die bei 649°
...ndert erstarren.

Koppel.

... — *„Natriumaluminium-, Natriummagnesium-*
...egierungen.“ (Metallographische Mitteilungen aus dem
...sche Chemie der Universität Göttingen. XX.) ZS. f.
... 48. p. 191—200. 1906.
...ge Löslichkeit von Natrium einerseits und Aluminium,
... anderseits ist meist sehr gering; diese Legierungen
... Verifizierung der für solche Fälle von Tammann ausge-
...de der thermischen Analyse benutzt werden. Die Arbeits-
...liche Aufnahme der Abkühlungskurven.

I. Natrium — Aluminium.

... Metalle lösen sich beim Smp. des Aluminiums nicht merk-
... Beim Abkühlen sämtlicher Gemische erhält man demnach
... beim Smp. des Al (657°) einen zweiten Haltepunkt beim
... des Natriums (97,5°)

II. Natrium — Magnesium.

Beim Schmelzpunkt des Magnesiums löst dies Metall höchstens 2 % Natrium auf, wobei der Schmelzpunkt von 650° auf 638° erniedrigt wird. Hat sich in der Schmelze (durch Auskristallisieren von Magnesium der Gehalt an Natrium bis auf 2 % gesteigert, so bildet sich daneben (bei 638°) eine zweite natriumreiche flüssige Schicht mit 1,6 % Magnesium, die natürlich aus allen Gemischen mit mehr als 2 % Na sofort entsteht. Beim Abkühlen solcher Gemische zweier Flüssigkeiten beginnt bei 638° immer Abscheidung von Magnesium, die solange fortdauert, bis die magnesiumreiche Schicht aufgezehrt ist, dann sinkt die Temperatur unter weiterer vollständiger Magnesiumabscheidung bis zum Schmelzpunkt des Natriums, wo wieder ein Haltepunkt eintritt.

III. Natrium — Zink.

Die beiden Metalle lösen sich auch bei hohen Temperaturen nur wenig, geben aber eine Verbindung ein. Durch Zusatz von wenig Natrium steigt der Erstarrungspunkt des reinen Zinks (419°) bis zu ca. 6 Atomproz. Na auf 557°. Als Eutektikum scheidet sich in diesem Intervall reines Zink aus. Alle natriumreicheren Mischungen geben, bei höheren Temperaturen zwei Flüssigkeiten, von denen die zinkreiche (mit ca. 3 % Na bei 557° zu erstarren beginnt unter Ausscheidung der Verbindung $NaZn_{11}$ oder $NaZn_{12}$. Bei dieser (invarianten) Temperatur bestehen nebeneinander: feste Verbindung, zinkreiche Flüssigkeit, flüssiges Natrium (fast zinkfrei), Dampf. Ist beim Abkühlen die zinkreiche Schicht durch Abscheidung der Verbindung völlig aufgezehrt, so sinkt die Temperatur und zeigt sodann einen zweiten Haltepunkt bei 97,5°, wo das Natrium erstarrt. Die Zusammensetzung der Verbindung $NaZn_{11}$ oder $NaZn_{12}$ ergab sich aus der Dauer der Haltepunkte und dem Kleingefüge. Diese Verbindung zerfällt beim Schmelzen in Natrium und eine zinkreichere Flüssigkeit. Koppel.

629. **Kablukov,** J. A. — *„Ob javlenijach, nabludajemych pri obměnnom razloženii mězdu azotnokislym serebrom i galoidnymi solami kalija v otsutstvii rastvoritela.“* (Über die Erscheinungen, welche bei der Doppelumsetzung zwischen Silbernitrat und den Halogensalzen des Kaliums in Abwesenheit eines Lösungsmittels stattfinden.) Prot. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. **14**, p. 32—33, 1905.

Fügt man zum geschmolzenen Silbernitrat trockenes, pulverförmiges Kaliumchlorid (Bromid oder Jodid), so wird letzteres am Anfang völlig gelöst. Es entsteht eine homogene Lösung unter Wärmebildung. Ist aber ½ Mol KCl auf 1 Mol $AgNO_3$ zugegen, so bilden sich zwei scharf getrennte Schichten. Die untere ist dunkelbraun, die obere farblos. Fügt man weiteres KCl hinzu, so beobachtet man, dass aus der oberen Flüssigkeit braune Ströme nach unten fallen. Ist die Menge des hinzugefügten Salzes der Menge des angewandten $AgNO_3$ äquivalent, so bleibt die obere Schicht farblos, während die untere dunkelbraun gefärbt erscheint.

Die obere Schicht erwies sich nach dem Erkalten als Kaliumnitrat, die untere besteht aus Silberhalogenid. Es findet also die Umsetzung zwischen KCl und $AgNO_3$ auch in Abwesenheit des Lösungsmittels statt und zwar vollständig bis zur Bildung von Halogensilber. Letzteres ist im geschmolzenen Salpeter unlöslich und wird auf diese Weise aus dem Wirkungsbereich der Reaktion entzogen. Die beschriebenen Versuche eignen sich auch als Vorlesungsexperimente. Centnerszwer.

630. Loevenhart, A. S. — *„Über die Beschleunigung gewisser Oxydationen durch Blausäure.“* Chem. Ber., Bd. 39, p. 130—133, 1906.

Kastle und Loevenhart hatten (Am. chem. Journ., Bd. 29, p. 397 u. 563, 1906) gefunden, dass alle Substanzen, die Hydroperoxyd katalysieren, auch indirekte Oxydationen, die durch Vermittelung von Hydroperoxyd verlaufen, zu beschleunigen vermögen.

In analoger Weise verlangsamen alle Stoffe, welche die katalytisch bewirkte Hydroperoxydzersetzung verlangsamen, die Reaktionsfähigkeit des Hydroperoxyds. Während Blausäure die Katalyse durch Platin, Silber und Enzyme verzögert, beschleunigt sie wesentlich, wenn Kupfer, Eisen und deren Salze als Katalysatoren zur Anwendung kommen. Die gleiche unterschiedliche Wirkung zeigt die Blausäure bei den Oxydationsreaktionen durch Hydroperoxyd, so z. B. bei der vom Verf. studierten Oxydation von Ameisensäure durch Hydroperoxyd.

Die beschleunigende Wirkung der Blausäure dürfte nach Verf. darin bestehen, dass sich Kuprizyanid bildet, das leichter in die Kuproverbindung umgewandelt wird, als es die anderen Kuproverbindungen tun.

Man darf daher Blausäure nicht als Antikatalysator im allgemeinen bezeichnen. R. Kremann.

631. Goldschmidt, H. und **Sunde,** E. — *„Über Esterbildung.“* Chem. Ber., Bd. 39, p. 711—725, 1906.

Die Verf. studierten die katalytische Wirkung von Chlorwasserstoff-, Trichloressigsäure, Dichloressigsäure und Pikrinsäure bei der Estrifikation von Essigsäure und Phenylessigsäure in absolutem, d. h. mit Kalk entwässertem Alkohol. Aus den Versuchsergebnissen folgt, dass zwar ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad und der estrifizierenden Kraft der verschiedenen Säuren besteht, Proportionalität zwischen diesen Grössen ist aber, abgesehen von den zwei schwächsten Säuren, der Dichlor- und Trichloressigsäure, nicht vorhanden.

Eine andere schwer zu erklärende Erscheinung ist die, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Katalysatoren von der zu veresternden Säure unabhängig zu sein scheinen.

Bei Salzsäure besteht Proportionalität zwischen Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit, bei den anderen schwächeren Säuren nicht mehr.

R. Kremann.

632. Wegscheider, Rud. — *„Über Esterbildung.“* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1054—1057, 1906.

Es werden folgende von A. Kailan gemachte Beobachtungen mitgeteilt. Bei der Veresterung der Benzoësäure durch annähernd absoluten Alkohol und Chlorwasserstoff zeigt die Konstante der monomolekularen Reaktion mit fortschreitender Zeit einen ausgeprägt absteigenden Gang, wenn grössere Benzoësäurekonzentrationen verwendet werden, während in stärker wasserhaltigem Alkohol der Gang nicht hervortritt. Drückt man die Konstante als Funktion des Wassergehaltes aus (wofür sich die Form

$$1/k = \alpha + \beta W + \gamma W^2$$

eignet), so lässt sich der erwähnte Gang quantitativ durch den schon von H. Goldschmidt hervorgehobenen Einfluss des bei der Veresterung gebildeten Wassers erklären In wasserhaltigem Alkohol ist die Konstante nicht der HCl-Konzentration proportional, sondern steigt rascher als diese, was mit der Annahme einer einfachen Wasserstoffionenkatalyse nicht übereinstimmt. Für Ver-

suche in absolutem Alkohol kommt in Betracht, dass eine ohne besondere Vorsicht bereitete alkoholische Salzsäure wegen der durch Chloräthylbildung bewirkten Vermehrung des Wassergehaltes etwas kleinere Konstanten gibt als eine unter Kühlung bereitete, ferner, dass der Zusatz von Benzoësäureester die Veresterung etwas verzögert. Autoreferat.

633. Bodländer, G. — „*Über Kaustizierung.*" Herausg. von R. Lucas. ZS. f. angew. Chem., Bd. 18, p. 1137—1141. 1905.

Der technisch wichtige Prozess der Kaustizierung von Alkalikarbonaten durch Ätzkalk verläuft nach dem Schema

$$K_2CO_3 + (OH)_2Ca \rightleftarrows CaCO_3 + 2\,KOH$$

nicht vollständig von links nach rechts, sondern nimmt umso früher ein Ende, je konzentrierter die Lösung ist. Theoretische Überlegungen und gemeinsam mit J. Liban ausgeführte Versuche bestätigen dieses in der Technik erhaltene Resultat.

Umsetzung erfolgt, weil $Ca(OH)_2$ leichter löslich ist als $CaCO_3$. Sind K_1 und K_2 die betreffenden Löslichkeitsprodukte, so ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[OH]^2}{[CO_3]} = [\bar{OH}]\cdot\frac{[OH]}{[CO_3]} = [OH]\cdot A,$$

worin A die Ausbeute der Kaustizierung bestimmt, die also tatsächlich umso grösser wird, je kleiner die Konzentration an Ätzkali ist.

Versuche bei 18° und 25° mit verschieden konzentrierten Lösungen ergeben für K_3 annähernd konstante Werte vom Mittel 32,8 resp. 48,5. Aus bekannten Zahlen für die Löslichkeitsprodukte von Kalk und Kalkspath berechnet sich $K_3 = 2350$. Diese Unstimmigkeit will Verf. aus der Unsicherheit des Wertes von K_2 für gefälltes $CaCO_3$ erklären. Dass das Gleichgewicht kein „falsches" ist, zeigt ein Versuch, bei dem das Gleichgewicht von der anderen Seite erreicht und in guter Übereinstimmung $K_3 = 52,8$ (für 25°) gefunden wurde.

In der Technik wird empfohlen, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten. Verf. zeigt, dass in der Gleichung

$$Ca(OH)_2 \text{ fest} + Na_2CO_3 \text{ fest} = 2\,Na(OH)aq + CaCO_3 \text{ fest} + q$$

q negativ aber klein ist, somit begünstigt nach bekannten Gesetzen eine Temperaturerhöhung zwar die Ausbeute, aber dieser Einfluss ist in Übereinstimmung mit dem Experiment nur gering und nur die Reaktionsgeschwindigkeit wird stark mit der Temperatur erhöht.

Wohl aber muss sich eine bedeutend bessere Ausbeute erzielen lassen, wenn man statt $Ca(OH)_2$ das $Sr(OH)_2$ verwendet, für das sich aus bekannten Löslichkeiten $K_3 = 195\,000$ berechnet. Das bestätigen die Versuche. Die obige Reaktion, die bei Anwendung von $Ca(OH)_2$ nur bis 94 % verläuft (normale Lösungen), wird bei Anwendung von $Sr(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ nahezu vollständig. Dieses Resultat ist für die Technik von Wichtigkeit.

Otto Brill.

634. Euler, Hans. — „*Katalyse durch Fermente.*" ZS. f. physiol. Chem., Bd. 45, p. 420—447, 1905.

Es werden die experimentellen Ergebnisse physikalisch-chemischer Messungen über die Wirkungsweise der Fermente, soweit solche bis jetzt vorliegen, zusammengestellt und diskutiert. In einer Tabelle werden die für die einzelnen Fermente von den verschiedenen Autoren gefundenen Reaktionsgleichungen, der Einfluss von Ferment und Substratkonzentration

gegeben. Im Gegensatz zu der neuerdings mehrfach betonten Auffassung, dass die Enzyme als Kolloide sich nicht im Zustand der echten Lösung befinden, und die aus der Theorie der Lösungen hergeleiteten Gesetze auf enzymatische Reaktionen nicht anwendbar sind, kommt Verf. zu der Überzeugung, dass sich im allgemeinen die Fermentwirkungen den Gesetzen katalytischer Reaktionen im homogenen System anschliessen. Die Behandlung der Fermentreaktionen als solcher in heterogenen Systemen, besonders die von Herzog, wird scharf kritisiert; sie hat nach Ansicht des Verf.s zu keinen befriedigenden Resultaten geführt.

Alle beobachteten Tatsachen lassen sich bis jetzt am besten, wenn auch noch nicht vollständig, durch die Annahme erklären, dass eine Verbindung zwischen Ferment und Substrat die Fermentreaktion vermittelt. Die Wirkungsweise der Fermente und der anorganischen Katalysatoren erscheint somit als gleichartig: beide vermehren die Konzentration der die Reaktion vermittelnden aktiven Moleküle.

Stockholms Högskola. H. Aron.

Thermochemie.

635. Matignon, C. — *„Les sulfates des métaux rares."* C. R., t. 142, p. 276–278, 1906.

Pour les réactions

$$SO_4H_2 \text{ sol.} + MO \text{ sol.} = SO_4M \text{ sol.} + H_2O \text{ sol.} + Q_1$$

et

$$SO_3 \text{ sol.} + MO \text{ sol.} = SO_4M \text{ sol.} + Q_2$$

on a les valeurs suivantes:

	Q_1*) cal.	Q_2*) cal.
Lanthane	46,1	65,1
Praséodyme	41,9	60,9
Néodyme	41,7	60,7
Samarium	37,9	56,9
Calcium	63,2	82,2
Baryum	83,3	102,3
Plomb	42,2	61,1
Argent	36,4	55,4

On voit que les oxydes rares se rapprochent de l'oxyde de plomb.

On a de plus:

	cal.
$(SO_4)_3La_2$ sol. $+ Aq = (SO_4)_3La_2$ diss.	$+ 34,6$
$(SO_4)_3Pr_2$ „ $+ Aq = (SO_4)_3Pr_2$ „	$+ 36,0$
$(SO_4)_3Nd_2$ „ $+ Aq = (SO_4)_3Na_2$ „	$+ 36,5$
$(SO_4)Sm_2$ „ $+ Aq = (SO_4)_3Sm_2$ „	$+ 38,8$

et

	cal.
La_2O_3 sol. $+ 3SO_4H_2$ diss. $= (SO_4)_3La_2$ diss. $+ 3H_2O$	$+ 117,6$
Pr_2O_3 „ $+ 3SO_4H_2$ „ $= (SO_4)_3Pr_2$ „ $+ 3H_2O$	$+ 106,5$
Nd_2O_3 „ $+ 3SO_4H_2$ „ $= (SO_4)_3Nd_2$ „ $+ 3H_2O$	$+ 106,4$
[illegible]O_3 „ $+ 3SO_4H_2$ „ $= (SO_4)_3Sm_2$ „ $+ 3H_2O$	$+ 97,4$

C. Marie.

[illegible]t Q_2 sont rapportées à des quantités de sulfate contenant deux valences [illegible] métallique.

636. Ångström, Knut. — „*Quelques déterminations quantitatives du dégagement de chaleur du radium.*" Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 194—200; deutsch in der Physik. ZS., Bd. VI, p. 685—688.

Die Mitteilung enthält im wesentlichen den Bericht über eine Erweiterung der von demselben Verf. bereits früher angestellten Bestimmungen der spontanen Wärmeabgabe des Radiums (vgl. Physikal.-chem. Centralbl., Bd. II, No. 99), wonach 1 g $RaBr_2$ in der Minute im Durchschnitt 1,136 Grammkalorien entwickelt. Der Abhandlung ist eine Tabelle der von den verschiedenen Beobachtern bis jetzt bestimmten Wärmeentwickelung durch Ra-Verbindungen, berechnet auf elementares Ra, Grammstunden und kleine Kalorien, beigegeben. Werner Mecklenburg.

637. Fuchs, Paul. — „*Beiträge zur Untersuchung der Wärmeverluste und der Wärmeverteilung bei unvollkommener Verbrennung.*" ZS. des Ver. Deutsch. Ingen., Bd. 49, p. 1515—1519, 1905.

In einem Zweiflammrohrkessel wurden in grossem Massstab einige Versuche angestellt und durch Gasanalyse die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte bestimmt. Verf. nimmt an, dass der Verbrennungsprozess in zwei Abschnitten vor sich geht; zunächst beim Aufwerfen von Brennmaterial eine Entgasung und wenn diese vollendet ist, vollkommene Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser eintritt. Die Entgasungsprodukte als unverbrannte Stoffe bedingen den Verlust an noch brennbarem Gas, während im zweiten Abschnitt bei der Verbrennung ausser CO_2 und H_2O nur noch Luft als Überschuss gefunden wird. Aus den Gasanalysen berechnet der Verf. unter Zugrundelegung der Werte von Mallard und Le Chatelier für die spezifischen Wärmen den Verlust durch den Wärmeentbindungsprozess. Die einzelnen Zahlen werden in einem Diagramm anschaulich zusammengestellt und gezeigt, dass die gesamten Verlustquellen nicht allein in Brennwert und Eigenwärme der noch brennbaren Produkte zu suchen sind, sondern auch „in auftretenden endothermischen Reaktionen, die unter Umständen ziemlich hohe Beträge aufweisen können".
Otto Brill.

Elektrochemie.

638. Malmström, R. — „*Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissoziation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 797—809, 1905; Ann. d. Physik [4], Bd. 18, p. 413—449, 1905.

Unter der Annahme, dass die für verdünnte Lösungen geltenden Gasgesetze durch die van der Waalssche Gleichung zu ersetzen sind, leitet der Verf. für die Entropie und die freie Energie von Lösungen Formeln ab, die mit einigen Einschränkungen zu den Gleichungen von Jahn führen. Indessen ist hierbei die elektrische Energie noch unberücksichtigt geblieben, welche Tatsache möglicherweise die Unstimmigkeit der bekannten Formeln in ihrer Anwendung auf starke Elektrolyte erklären kann. Verf. sucht diese Lücke in der Theorie auszufüllen und gelangt auf einem im Auszug nicht wiederzugebenden Wege für das Dissoziationsgleichgewicht binärer Elektrolyte zu der Formel

$$\log \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} - k_1 (c\alpha)^{1/3} = k_2,$$

die sich jedoch den Erfahrungen gleichfalls nicht befriedigend anschliesst wenn sie auch der Wirklichkeit näher zu kommen scheint, als die Jahnsche Gleichung. Möglicherweise liegt der Mangel an Übereinstimmung daran dass die Dielektrizitätskonstante wegen der Elektrostriktion nicht als konstant angesehen werden darf. Auch die Formeln für die Gefrierpunktserniedrigung, für die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten und die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln werden entwickelt, ohne dass aber die Theorie den Erfahrungen völlig genügt, wie an Beispielen von KCl, NaCl, LiCl, $LiNO_3$ usw. dargetan wird. Indessen wird man gut tun die Theorie auch trotz mancher Widersprüche nicht ohne weiteres zu verwerfen sondern unter Beibehaltung der Berücksichtigung der elektrischen Energie von einer Vervollständigung der Theorie die Lösung der Widersprüche zu erwarten. E. Abel.

639. Kümmell, G. — *„Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 341—343, 1905.

Die von Drucker (ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 212) gegen die Resultate des Verf. (ZS. f. Elektrochem., Bd. 9, p. 975; Bd. 11, p. 94) erhobenen Einwände sind nicht stichhaltig. Für die Annahme von komplexen Anionen in Lösungen von $MgCl_2$ lassen sich keine zwingenden Gründe angeben; es war eben Absicht des Verf., sich bloss auf Annahme komplexer Kationen zu beschränken. Das Bedenken, dass KCl und $MgCl_2$ in Lösung komplexe Anionen bilden, lässt sich durch Gefrierpunktbestimmungen widerlegen. Die Ungültigkeit des gewöhnlichen Massenwirkungsgesetzes ist gerade für die untersuchten Fälle von nicht allzu grossem Belang. Wohl kann man, wie Drucker meint, eine Einsicht in die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte auch durch Potentialmessungen erhalten, doch fallen hier, wo es sich um Vergleichung isohydrischer Lösungen handelt, die Flüssigkeitspotentiale recht sehr in Betracht, so dass die auf diese Weise gewonnenen Werte mehr die Bedeutung einer Kontrolle besitzen. Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung gibt allerdings genauere Resultate, doch sind diese in erster Linie nur auf die betreffende Gefriertemperatur und nicht auch auf andere Temperaturen anwendbar. E. Abel.

640. Przibram, K. — *„Über Elektrizitätsleitung und Entladung [in] schlechtleitenden Flüssigkeiten.“* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 1[14], Abt. IIa, p. 1461—1476, 1905.

Die Versuche des Verf. ergaben, dass in den von ihm untersuc[hten] Alkoholen (n-, iso-, sek.-, tert.-Butylalkohol, iso- und tert.-Amylalk[ohol] Heptylalkohol) sich die positiven Ionen schneller bewegen als die negativen[, mit] Ausnahme der tertiären Alkohole, in denen die negativen Ionen leichte[r be]weglich sind. In den untersuchten normalen Fettsäuren und den nie[deren] Gliedern der Esterreihe sind die positiven, in den Isosäuren und den [hoch]molekularen Estern die negativen Ionen leichter beweglich. In Tolu[ol und] anderen sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten ist das Verhältnis der [Ionen]beweglichkeiten in höherem Masse von der Reinheit abhängig.

Ferner stellte sich heraus, dass auch in den hier untersuchten [...] die vom Verf. früher bei seinen Arbeiten über disruptive Entladu[ng in] Flüssigkeiten beobachtete Tatsache, dass die sog. „elektrische Fes[tigkeit“] mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, ihre Geltung hat.

R. Krema[nn].

641. Pletnikow, W. A. — *„Izslědovanija po elektroprovodnosti nevodnych rastvorov. IV. Elektroprovodnosti rastvorov v bromistom etilě. O sojedinenijach dimetilpyrona s kislotami.“* (Untersuchungen der Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen. IV. Leitfähigkeit der Lösungen in Äthylbromid. Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren.) Žurn. russk. fiz.-chim. obšč., Bd. 37, p. 318–337, 1905.

Lösungen von Dimethylpyron + Trichloressigsäure besitzen ausgesprochenes Leitvermögen, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher v die Verdünnung in Litern pro Mol gelöster Verbindung, μ die molekulare Leitfähigkeit bezeichnet:

$C_7H_8O_2 + CCl_3 \cdot COOH$

v =	706	1020	1680	5510
μ =	0,417	0,340	0,253	0,112

$C_7H_8O_2 + 2\ CCl_3 \cdot COOH$

v =	1320	2170	2310	2970	4060	7560
μ =	1,36	1,15	1,07	0,88	0,67	0,47

Wie aus den hier angeführten Beispielen ersichtlich, nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung stetig ab. Dieses abnorme Verhalten zwingt zu der Annahme, dass die Verbindungen des Dimethylpyrons mit 1 und mit 2 Molen Trichloressigsäure bei zunehmender Verdünnung stetig in ihre Komponenten zerfallen, von denen Trichloressigsäure gar nicht, das Dimethylpyron aber nur sehr wenig leitet.

Ein Überschuss der Komponenten bringt jedoch verschiedene Wirkungen hervor. Hinzufügen von Dimethylpyron zur Lösung der Verbindung vermindert die Leitfähigkeit; Hinzufügen von Trichloressigsäure erhöht sie hingegen.

Verf. diskutiert verschiedene Ansichten über die Konstitution der Dimethylpyronsalze und bekennt sich zu der Wernerschen Theorie der Koordinationsvalenzen. Centnerszwer.

642. Le Blanc, M. — *„Elektrolyse mit Wechselstrom.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 705—708, 1905.

Nach der Ansicht des Verf. (ZS. f. Elektrochem., Bd. 9, p. 636; ZS. f. physikal. Chem., Bd. 46, p. 213) über den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der Komplexbildung und Wechselzahl von Wechselstrom st zu erwarten, dass der Wechselstrom dort, wo keine Komplexbildung eintritt, eine dem Gleichstrom entsprechende Wirkung ausübt. Diese Folgerung lässt sich naturgemäss nur an unsymmetrischem Wechselstrom prüfen, und es zeigt sich, dass unter diesen Umständen der elektrolytische Vorgang vollkommen normal verläuft; die Abnahme der einen Elektrode ist gleich der Zunahme der anderen, und ist unabhängig von der Wechselzahl. Lässt man jedoch der Elektrode eine Vorbehandlung zuteil werden, derart, dass man sie zum Fliessen erhitzt und dann mit Alkohol abschreckt, so erhält man sog. „edles“ Kupfer, das gegen „normales“ Kupfer eine Potentialdifferenz von etwa 13 Millivolt hat, und welches, sofern es bei unsymmetrischem Wechselstrom vorwiegend als Kathode dient, zu grosse Zunahmen, als Anode hingegen ungefähr normale Abnahmen zeigt. Mit der Auffassung der Passivitätsvorgänge als Erscheinungen mangelnder Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von dem Metall- in den Ionenzustand, nicht aber mit der Zurückführung jeder Passivität auf Oxydschichtbildung stimmt dieses Verhalten gut überein, indem beim vorwiegend kathodischen Kupfer die „edle“ Modifikation dauernd erhalten bleibt,

während beim anodischen Kupfer diese Modifikation bald aufgelöst ist und sich „normales" Kupfer bilden kann. Brochet und Petit hatten gefunden, dass entgegen den Resultaten des Verf. mit steigender Wechselzahl die in Lösung bleibende Metallmenge nicht stetig abnimmt, sondern durch ein Maximum geht. Indessen tritt dieses Maximum bei symmetrischem Wechselstrom nur dann auf, wenn das betreffende Metall bei Gleichstromversuchen unter sonst gleichen Verhältnissen sich passiv verhält, indem dann die Zunahme des in Lösung bleibenden Metalles mit zunehmender Wechselzahl auf die hierbei eintretende Abnahme der Passivität zurückzuführen ist. Auch in bezug auf die Bildungsgeschwindigkeit schwer löslicher Salze werden Wechselstromversuche Aufschluss geben können. Versuche, um zur Kenntnis der Existenzdauer organischer Radikale zu gelangen, sind im Gange.

E. Abel.

643. Pauli, Wolfgang. — *„Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. V. Die elektrische Ladung von Eiweiss."* Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 531—547, 1906.

Serumeiweiss, durch andauernde Dialyse von Elektrolyten befreit, zeigt im elektrischen Stromgefälle nach 6 Stunden noch keine Andeutung einer Wanderung, und erst nach 24 Stunden eine ganz schwache Bewegung gegen die Anode, die aber auch nach 48 Stunden nicht mehr stärker wird. Bei Säurezusatz wird das Eiweiss elektropositiv und wird durch den elektrischen Strom kathodisch konvektiert, in Laugen elektronegativ und wandert zur Anode. Alkalien und Erdalkalien erteilen dem Eiweiss keine durch die Konvektion nachweisbare Ladung, wohl aber die nicht neutralen Salze (wie die Phosphate, Karbonate, Bikarbonate) und entsprechend ihrem Verhalten gegen Lackmus.

Die grosse Stabilität der Kolloide ohne elektrische Ladung zeigt sich darin, dass das elektrolytfreie Eiweiss, welches sich doch nur als ganz schwach elektronegativ geladen erwiesen hatte, durch Lösungen von Schwermetallsalzen bzw. Metallhydroxyden, die natives Eiweiss sonst sehr leicht fällen, nicht gefällt wird. Natives Eiweiss muss, da es durch elektropositive Kolloide fällbar ist, sich in elektronegativem Zustande befinden; die Ladung übertragen wahrscheinlich die OH-Ionen der Salze des Blutes und der Gewebsflüssigkeiten.

Ob die einzelnen Eiweisskörper eine verschiedene elektrische Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, konnte noch nicht festgestellt werden.

Krankenanstalt Rudolphstiftung u. Serotherapeut. Inst., Wien.

H. Aron.

644. Elbs, K. — *„Über Nichtbleiakkumulatoren."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 734—735, 1905.

Der Hauptunterschied des Jungner-Edison-Akkumulators vor dem Bleiakkumulator besteht darin, dass bei ersterem der Elektrolyt (Kalilauge) an dem chemischen Umsatze nicht beteiligt ist, seine Menge also auch so klein als nur möglich gewählt werden kann. Der Vorgang an der negativen Platte ist

$$Fe \rightleftarrows Fe(OH)_2, \text{ bzw. } Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus,$$

an der positiven Platte

$$Ni(OH)_3 \rightleftarrows Ni(OH)_2 \text{ bzw. } Ni^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + \oplus,$$

so dass der stromliefernde Vorgang lautet:

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2.$$

Die Löslichkeit beider Hydroxyde in KOH ist äusserst gering; Kobalt-

hydroxyd, dessen elektrolytische Auf- und Abladung rascher verlaufen würde als bei Nickel, löst sich in Kalilauge zu stark, um als Elektrode Anwendung finden zu können. Als Anfangsspannung der Jungner-Edison-Zelle kann 1,36 Volt angenommen werden. E. Abel.

645. Gräfenberg. — „*Über Nichtbleiakkumulatoren.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 736–739, 1905.

Im Anschluss an das Referat von Elbs (siehe vorsteh. Ref.) wird über technische Einzelheiten, den Jungner-Edison-Akkumulator betreffend, berichtet. Sowohl die Nickel- als Eisenmasse wird mit Graphit vermengt, um grössere Leitfähigkeit zu erzielen. Als Elektrolyt dient 20 %ige KOH. Die mittlere Klemmenspannung beträgt 1,23 Volt, die Ruhespannung 1,35 Volt, die Kapazität 16—18 Wattstunden pro kg Gesamtgewicht. Die Eisenelektrode zeigt zwei Entladungsstufen, bei 1,2 und bei 0,9 Volt, die Nickelelektrode nur eine. In einer Anzahl von Kurven wird die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke demonstriert. Da die Abnahme der Kapazität mit zunehmender Stromdichte sehr gering ist, so wird das Hauptanwendungsgebiet des Akkumulators dort zu suchen sein, wo grosse Beanspruchung erforderlich ist. Bei der Ladung tritt bald lebhafte Gasentwickelung auf, die das Ende der Ladung und auf diese Weise den Nutzeffekt schwer bestimmen lässt. Ein höherer Wattstunden-Nutzeffekt als 40 % wird in der Praxis kaum zu erzielen sein. Auch die Selbstentladung, deren Ursachen noch nicht sichergestellt sind, ist nicht unbedeutend. Die Eisenelektrode oxydiert sich an der Luft und ist daher schwer transportabel; die Preisfrage ist noch nicht endgültig gelöst.

E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

646. Himstedt, F. und **Meyer,** G. — „*Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkristallen.*" Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905); Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 52—55: Physikal. ZS., VI, p. 688—689.

Im Anschlusse an die Untersuchungen des Ehepaars Huggins (Physikal.-chem. Centralbl., I, No. 55 u. 296) untersuchten die Verf. das mit Hilfe eines Quarzspektrographen und eines Cornu'schen Prismas entworfene Spektrum des Eigenlichts von $RaBr_2$-Kristallen, welche sich in Atmosphären von Luft, Kohlensäure oder Wasserstoff befanden. Da bei den Versuchen die sicher identifizierbaren positiven Stickstoffbanden 357,7, 337,1, 330 und 315,9 $\mu\mu$ auftraten, so wird der Stickstoff der Luft in der Umgebung der $RaBr_2$-Kristalle zum Leuchten gebracht, hingegen erhielten die Verf. das CO_2- resp. H_2-Spektrum nicht. Das von den Kristallen selbst ausgesendete Fluoreszenzlicht besteht aus drei parallelen, durch vollkommen klare Zwischenräume voneinander getrennten Streifen, die sich von 460 bis ca. 337 $\mu\mu$ erstrecken. Die Streifen sind am stärksten zwischen 460 und 380 $\mu\mu$. Werner Mecklenburg.

647. Wiedemann, E. und **Wehnelt,** A. — „*Bequeme Methode zur Untersuchung der Metalldampfspektra von Entladungsröhren.*" Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.–14. Sept. 1905). Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 4–6; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 690;

„Benutzt man in Entladungsröhren als Kathoden glühende, mit CaO, BaO oder SrO überzogene Platinbleche von einigen cm² Oberfläche, so kann

man (vgl. Ann. d. Physik, Bd. 14, p. 457—458) Ströme von mehreren Ampères unter Anwendung relativ niedriger Spannungen (110—220 Volt) durch Entladungsröhren senden. Bei den starken Strömen erhitzt sich die Anode so stark, dass selbst schwer schmelzbare Metalle (Platin, Eisen usw.) schmelzen und auch verdampfen." Die so erzeugten Metalldämpfe leuchten hell auf und lassen sich bequem untersuchen.

Werner Mecklenburg.

648. Hartley, W. N. — *„The Absorption Spectra of Uric Acid, Murexide, and the Ureides in relation to. Colour and to their Chemical Structure."* Trans. Chem. Soc., Bd. 87, p. 1796—1822, 1905.

The present investigation is a continuation of previous researches (cf. Trans. Chem. Soc., Bd. 51, p. 153—202, 1887) in which evidence was brought forward to show that a chromogen is in reality an invisibly coloured substance, that is to say one with a powerful absorption band or bands in the ultra-violet; and a chromophore, an atom or „complex" which reduces the rate of vibration of the molecule of the chromogen, so that the absorption is shifted from the ultra-violet into the visible spectrum. Its object is to ascertain the composition and structure of chromogenic groups other than those containing a homocyclic or heterocyclic benzenoid ring. The author summarises his conclusions as follows:

1. Simple ureides exhibit spectra without absorption bands.
2. The linking together of two simple ureides by one or more polyvalent atoms causes a powerful selective absorption, which is destroyed when the rings are disunited by hydrolysis or otherwise.
3. The purin compounds cause the production of bands in their spectra when a C:O group is converted into an ethylenic linking within the ring and a C·OH group adjoining it.
4. The purin compounds show spectra with selective absorption, which increases in intensity with the number of C:O groups in the ring; it is strongest with trioxypurins, less well-defined in dioxypurins, and feeble or altogether absent from monoxypurins.
5. The formation of alkaline salts intensifies absorption bands or produces colour, and indefinite bands become well-defined in presence of an alkali.
6. The complete and instantaneous conversion of dialuric acid into alloxantin has been measured with quantitative precision on photographed spectra of its solution, and the alloxantin has been shown to undergo further change as a result of hydrolysis.
7. The essential conditions for the formation of a colour such as murexide are, first, the linking of two oximinoketone rings by oxygen or by nitrogen; secondly the formation of one or more ethylenic linkings within the rings; and thirdly the formation of a salt from this compound.

E. W. Lewis.

649. Eder, M. J. — *„Über die Natur des latenten Lichtbildes."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., Bd. 114, Abt. IIa, p. 1159—1193, 1906.

Die Vertreter der sog. Subhaloidtheorie ziehen das Verhalten des latenten Lichtbildes gegen Salpetersäure heran. Es zeigen sich nun Widersprüche zwischen dem Verhalten des synthetisch hergestellten Silbersubbromid und -subchlorid und dem Verhalten des latenten Lichtbildes (also des bei geringer Lichtzufuhr photochemisch entstandenen hypothetischen Silbersubbromids) gegen Salpetersäure oder aufeinanderfolgende Behandlung mit Thisulfat und Salpetersäure.

Der Verf. zeigt nun durch eine Reihe von Versuchen, dass der Grund dieser Widersprüche lediglich der ist, dass bei den bisherigen Versuchen, die für derartige komplizierte photochemische Reaktionen unerlässlichen Messungen über die zur Wirkung gelangenden Lichtmengen nicht genügend berücksichtigt wurden. Ferner scheint das im Lichte geschwärzte Silbersubhaloid eine Bildsubstanz von anderer Zusammensetzung zu sein als das unsichtbare — latente — entwickelungsfähige Lichtbild. Überhaupt scheint es mehrere Arten von Silbersubhaloiden zu geben, wie dies auch Lüppo-Cramer annimmt. Die Versuche, wegen deren näherer Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muss, führen den Verf. zum Schluss, dass die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes (Negativ I. Ordnung) aus verschieden stark reduzierten Bromsilberteilchen, die Subbromid enthalten, besteht.
R. Kremann.

Chemie.

650. Cottrell, F. G. — *„On Crystalline Habit."* Jour. Phys. Chem., Vol. X, p. 52—57, 1906.

What is commonly known in crystallographic and mineralogical literature as Curie's theory of crystalline habit was really enunciated in much more complete form by J. W. Gibbs seven years before Curie's paper appeared and is based purely on considerations of equilibrium: viz. on the free energy of surface tension tending to become zero.

If this theory sufficed to completely explain crystalline habit, then crystals already formed and of abnormal habit when placed in a saturated solution and the whole maintained at constant temperature should undergo a change of habit at a rate comparable with the maximum rate at which typical crystals can be deposited from the given solution. This is proved not to be the case by introducing octahedral crystals of sodium chloride into a solution saturated with cubic crystals of the same salt, and maintaining the whole for two months at constant temperature with gentle stirring. The tendency to change to cubes was scarcely perceptible. From this it is concluded that the Gibbs-Curie theory can only account for a very minute part of the total phenomena of crystalline habit, by far the more important factors being pure velocity terms which disappear in the equations for equilibrium.

Dept. of Chem. University of California. Author.

651. Fabinyi, Rudolphe. — *„Modifications des propriétés de certains éléments, notamment du chlore."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 177—182; Physikal. ZS., Bd. VII, p. 63—68, 1906.

„Ich habe gefunden", sagt der Verf., „dass bei der Darstellung gewisser anorganischer und organischer Präparate die Eigenschaften der resultierenden Körper durch die Reihenfolge der aufeinander zur Wirkung gelangenden Ingredienzien verändert werden können. Später gelang es mir auch nachzuweisen, dass die durch Veränderung der Reihenfolge verursachten Unterschiede nicht nur bei zusammengesetzten Körpern, sondern auch bei einfachen, d. h. bei den Elementen auftreten." Als Beispiel für diese Erscheinung führt der Verf. das Chlor an, welches er aus H_2SO_4, $NaCl$ und $K_2Cr_2O_7$ herstellte, indem er einmal zu der Lösung von $NaCl$ und $K_2Cr_2O_7$ die Schwefelsäure zufliessen liess (Chlor I) oder das $K_2Cr_2O_7$

... zu dieser Lösung NaCl-Lösung tropfen
...llgrünlich-gelb", das davon gebildete
...lor II war „tiefgelblich-grün" gefärbt,
...sass einen „dunkelgrünen Ton". Bei
...r II „stets rascher in Salzsäure" um
... für diese Beobachtungen gibt der Verf.
...ar des Chlors wirken einmal die ver-
... in kleinen Teilen zu ihnen tretende
...nde neue Körper, in unserem Falle das
... bestimmten Massenwirkungen, die ver-
...welche eintreten, wenn die Masse von A
...eilchen der Substanz B wirkt. Im ersten
...ramolekularer Gleichgewichtszustand ein-
...ur könnten somit die Verschiedenheiten in
...en Eigenschaften der resultierenden Körper
...gewichtszustände bedingt sein."

Werner Mecklenburg.

...er *einige Eigenschaften des elektrolytischen* ... Bd. 39, p. 211—214, 1906.

... vorläufige Mitteilung über seine Beobachtung, ...h gewonnenes Calcium bei Schlag häufig ... Erscheinung könnte möglicherweise in einem ...iums liegen, da bei Vermeidung von Rost an ...xplosion schwerer eintritt.

... auch okkudierter Wasserstoff, den Verf. im tech- ...chwies, die Ursache der Explosionsfähigkeit.

R. Kremann.

... — *„Über Schlagwirkungen bei chemischen Elementen, ... Leichtmetallen."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 866—870.

... mit die von Doermer (cf. vorstehendes Referat) und ihm ... Erscheinung, dass elektrolytisches Calcium an Stahl ... Funken, beim Schlagen kräftige Funken- und Flammen- ...ur eine allgemeiner verbreitete Eigenschaft, besonders der ...

... weist ihr Vorhandensein für Natrium, Kalium, Lithium — ...osphor — nach, und macht es für Magnesium und Aluminium ...lich.

... Verf. bringt diese Erscheinung mit anderen Funkenbildungen in ...ang und führt sie auf eine Verdampfung des Metalls mit nach- ...chemischer Aktion zurück.

R. Kremann.

...hus, F. und **Groschuff**, G. — *„α- und β-Kieselsäure in Lösung."* ...em. Ber., Bd. 39, p. 116—125, 1906.

Beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Lösungen von ... und HCl, bildet sich neben Chlornatrium eine Lösung von Kiesel-...e die Verf. als α-Kieselsäure bezeichnen. Dieselbe unterscheidet ... wie vor allem das Ausbleiben einer Fällung mit Eiweiss zeigt, wesent-... von der kolloidalen Kieselsäure.

Mit der Zeit, schneller durch Temperaturerhöhung, geht diese α-Modi-...kation der Kieselsäure in eine β-Modifikation über, die sich durch Fäll-...barkeit durch Eiweisslösungen auszeichnet.

Dieser Übergang wird durch die Produkte einer unvollständigen Neutralisation — saure Natriumsilikate — katalytisch beschleunigt.

Diesen Übergang der einen Modifikation in die andere wiesen die Verf. ferner nach durch die damit Hand in Hand gehende Änderung der Erstarrungspunktdepression und der Leitfähigkeit solcher Lösungen.

Die beiden Modifikationen der Kieselsäure stehen nach Verf. im gleichen Verhältnis wie Phosphorsäure und Metaphosphorsäure, wie Tellursäure und Allotellursäure, mit dem Unterschiede, dass bei der Kieselsäure, im Gegensatz zu obgenannten Säuren, die komplexen Moleküle, aus denen die β-Säure zu bestehen scheint, die beständigere ist.

R. Kremann.

655. Kremann, R. — „*Über Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Amiden.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 1022—1024, 1906.

Der Verf. weist darauf hin, dass die von Noelting und Sommerhoff (Chem. Ber., Bd. 39, p. 76, 1906) angewandte Methode des Zusammenbringens der Einzelnkomponenten in Lösungsmitteln zur Darstellung von Molekularverbindungen wohl im Falle der Isolierung deren Existenz bejahen, im gegenteiligen Falle aber über die Nichtexistenz nicht einwandfrei entscheiden könne. Dies ist nur durch Aufnahme von vollständigen Schmelzdiagrammen möglich, welche Methode vom Verf. des öftern zum Nachweis von derartigen Molekularverbindungen verwendet worden war.

Autoreferat.

656. Diels, O. und **Wolf**, B. — „*Über das Kohlensuboxyd I.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 689—697, 1906.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonester erhielten die Verf. ein Kohlenstoffsuboxyd C_xO_2 nach der Gleichung:

$$CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = 2C_2H_4 + 2H_2O + C_3O_2.$$

Die Konstitution dieses bei 7 ° siedenden Körpers ergab sich aus Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung. R. Kremann.

657. Komar, V. — „*Über die Bildung eines neuen Salzes des Eisenoxyds aus schwefelsauren Lösungen.*“ Chem. Ztg., Bd. 30, p. 15—16, 1906.

Der Verf. hat durch Eindampfen einer Lösung von Ferrisulfat in H_2SO_4 (400 cm³ Monohydrat im Liter) einen weissen kristallinischen Rückstand erhalten, den er als Salz von der Zusammensetzung

$$Fe_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O \text{ bzw. } FeH(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$$

anspricht, das beim Erhitzen über 100° zerfällt und in Wasser, nicht aber in Schwefelsäure von 45° Bé. löslich ist. Otto Brill.

658. Benedicks, Carl. — „*The Nature of Troostite.*“ Journ. Iron and Steel Inst., 1905, Bd. II, p. 352.

Eine aus phys.-chem. Gesichtspunkten vorgenommene Auseinandersetzung der Natur und der Bildungsfaktoren dieses Gefügelementes (des gehärteten Stahles), dessen Charakter als feste kolloidale Lösung vom Verf. früher hervorgehoben wurde. (Vgl. Phys.-Chem. Centrbl., 2 [1905], 620, No. 1344.)

Autoreferat.

659. Ruff, O. und **Geisel**, E. — „*Über die Natur der sogenannten Metallammoniumverbindungen.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 828—843, 1906.

Die sogenannten „Metallammoniumverbindungen“ des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Caesiums sind keine chemischen Verbindungen,

. Der ...
eichen.

Scharizer, R. — „*Beiträge zur Kenntnis ... Eisensulfate ... tion und der Genese der natürlichen Eisensulfaten*" ... ristallog., Bd. 41, p. 209—225, 1905.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Natriumferrisulfaten. Ferrinatrit erteilt der Verf. die Formel

$$\begin{array}{l} NaSO_4-Fe\begin{cases} SO_4Na \\ SO_4Na \end{cases} \\ \quad\quad\quad\ \ |\quad\quad\quad\quad\quad\quad 6H_2O \\ NaSO_4-Fe\begin{cases} SO_4Na \\ SO_4Na \end{cases} \end{array}$$

und stellt ihn dar aus saurem Eisensulfat und Na_2SO_4 resp. $NaHSO_4$.

Sideronatrit ist analog

$$\begin{array}{l} HO-Fe\begin{cases} SO_4Na \\ SO_4Na \end{cases} \\ \quad\quad\ \ |\quad\quad\quad\quad\quad\quad 6H_2O \\ HO-Fe\begin{cases} SO_4Na \\ SO_4Na \end{cases} \end{array}$$

und kann aus dem vorhergehenden durch Einwirkung von Wasserdampf erhalten werden.

D'Ans.

661. Tutton, A. E. H. — „*Über topische Achsen und über die topischen Parameter der Alkalisulfate und -selenate.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 381—387, 1905.

Siehe das Referat nach der englischen Publikation, No. 376, 1906.

D'Ans.

662. Steinmetz, H. — „*Messung einiger Doppelchloride des fünfwertigen Antimons.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 481—482, 1906.

Untersucht wurden folgende Verbindungen:

	a:b:c
$SbCl_6R \cdot H_2O$ rhombisch	0,8889:1:0,7794
$SbCl_6NH_4 \cdot H_2O$ rhombisch	0,8909:1:0,7748
$SbCl_6Rb$ rhombisch	0,6719:1:0,8136
$SbCl_7Mg \cdot 9H_2O$ triklin	0,714 :1:2,595
	a:c
$SbCl_8Fe \cdot 8H_2O$ tetragonal	1:1,0112

alle nicht spaltbar.

Dargestellt und beschrieben sind diese Verbb. von R.T.-Weinland (Ber. 36, p. 244, 1903).

D'Ans.

... *Salze der Chlor-, Brom- und Jodsä...* ... 1905. ... 9873 $\beta = 109$ ...

NH_4JO_3 rhombisch bipyramidal a:b:c 0,9951:1:14299 Doppelbrechung stark, Zwillinge und Vierlinge sehr häufig. Isomorph mit dem Kaliumsalz?

$RbJO_3$ isomorph mit dem Ammoniumsalz. D'Ans.

664. Stibing, L. — „*Aurodibenzylsulfinchlorid.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 483, 1906.

Aurodibenzylsulfinchlorid $AuS(C_7H_7)_2Cl$ kommt in zwei Modifikationen vor (F. Herrmann, Ber. 38, p. 2813, 1905). Die labile Modifikation ist von Stevanovič (ZS. f. Kristallog., Bd. 37, p. 265, 1903) gemessen worden.

Die stabile Modifikation erwies sich als monoklin prismatisch

$$a:b:c = 2{,}6134:1:2{,}3957 \quad \beta = 106^0\ 31'$$

spaltbar nach (100). Doppelbrechung schwach. Kristalle farblos, werden am Lichte amethystblau. D'Ans.

665. Viola, C. — „*Über bromsaures Silber.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 470—477, 1906.

Bromsaures Silber ist tetragonal nach den Ätzfiguren der bipyramidalen tetragonalen Symmetrie zugehörig.

Achsenverhältnis $1:0{,}94077 \pm 0{,}00006$. Spez. Gew. 5,104, spaltbar parallel zu (001)?, optisch positiv. Kristallisiert mit verschiedenem Habitus aus Benzol resp. Wasser. D'Ans.

666. Zimány, R. — „*Über den Zinnober von Alsósajó und die Lichtbrechung des Zinnobers von Abmaden.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 439—454, Taf. IV u. V, 1905. D'Ans.

Varia.

667. Erdmann, E. — „*Bemerkungen zur Destillation im hohen Vakuum.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 192—194, 1906.

Der Verf. bestreitet gegenüber Wohl und Losanitsch (cf. Ref., No. 573, Bd. III), dass die Anwendung von mit flüssiger Luft gekühlter Kohle zur Herstellung hoher Vakua vollständige Dichtungen überflüssig macht.

R. Kremann.

668. Zschimmer, E. — „*Die physikalischen Eigenschaften des Glases als Funktionen der chemischen Zusammensetzung.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 629—638, 1905.

Eine der wichtigsten und auch schwierigsten Aufgaben in bezug auf die chemisch-physikalische Untersuchung des Glases ist es, die physikalischen Eigenschaften des Glases als Funktion seiner chemischen Zusammensetzung darzustellen. Für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten haben Schott und Winkelmann mit Hilfe von empirischen Konstanten eine Beziehung zwischen Ausdehnungskoeffizienten und chemischer Zusammensetzung aufgestellt, die sich den Erfahrungen sehr gut anpasst. Schott und Abbe haben in systematischer Weise namentlich die Lichtbrechung und die Dispersion als Funktion der Glaszusammensetzung zu ermitteln versucht, und die erhaltenen Daten sind vom Verf. zur Bearbeitung übernommen worden. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Zusammensetzung der Versuchsgläser in einen lösenden und einen gelösten Bestandteil zu zerlegen und speziell den Einfluss des letzteren auf das „Lösungsmittel" zu untersuchen. Aus der Änderung des Brechungsindex von glasiger

Borsäure und von Alkalisilikatglas mit der Menge der zugesetzten Oxyde ist zu ersehen, dass die optischen Wirkungen der Oxyde bei gleicher Konzentration mit ihrem Molekulargewicht ansteigen, ohne dass aber einfache Proportionalität zwischen beiden Grösse besteht. Das Verhalten von Borosilikatkrongläser nsetzt sich nicht additiv aus dem Verhalten der Silikat- und Boratgläser zusammen, sondern ist eine sehr komplizierte Funktion des prozentischen Borzusatzes. Sehr wichtig ist die Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens der Gläser von ihrer chemischen Zusammensetzung; so viel steht fest, dass jedes alkalihaltige Glas aus höher erhitztem, nahezu gesättigtem Dampfe flüssiges Wasser in Form von Tröpfchen kondensiert. Für die praktische Verwertbarkeit der Gläser ist die Haltbarkeit, d. i. ihre Unveränderlichkeit bei „normalem" Gebrauche sehr wesentlich. Das „Jenaer Geräteglas" zeigt sich sowohl chemischen Angriffen als auch Temperaturwechseln gegenüber sehr widerstandsfähig. Auch gegen über den starken Temperaturdifferenzen, denen die Auer-Zylinder ausgesetzt sind, hat sich das Jenaer beim Zylinderglas als sehr resistent erwiesen. Die Eleminierung des sog. säkularen Anstieges des Eispunktes ist bei einigen Jenaer Glassorten befriedigend gelungen. Mit dem systematischen Studium der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels und des gelösten Oxydes sind die Jenaer Glaswerke zurzeit noch beschäftigt; bei gewissen Glassorten wurde eine Steigerung der Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen erzielt, ein für astrophotographische Zwecke wichtiges Ergebnis.

Für die Zusammensetzung der Gläser eine Konstitutionsformel, wie noch vielfach üblich, anzugeben, ist gänzlich untunlich. Gläser sind im chemischen Sinne beliebig variable Mischungen der verschiedensten Elemente im Schmelzflusse, deren physikalische Eigenschaften sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändern. E. Abel.

669. González Martí, Ignacio und **Cabrera Felipe**, Blas. — „*Regulador de temperatura aplicable á baños calentados por corrientes eléctricas.*" (Ein Thermoregulator für elektrisch geheizte Bäder.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. IV, p. 13—16. Madrid, 1906.

Der Thermoregulator besteht aus einer etwa einen Liter fassenden, aussen mit Asbestpappe belegten Metallschachtel; der aus Nickelin bestehende Heizdraht ist um die Asbestpappe gewunden und zur Verhütung von Strahlung mit weiterer Asbestpappe bedeckt; ein Rührer sorgt für gute Verteilung der Badflüssigkeit. Zur Regulierung der Temperatur wird in das Bad ein nur durch einen Hahn mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung stehendes Gefäss hineingestellt, welches mit Hilfe eines Verbindungsrohres in einem ausserhalb des Bades befindlichen, mit Hg gefüllten Näpfchen endigt; das Quecksilber verbindet die heizende Stromquelle mit dem heizenden Draht. Ist die gewünschte Badtemperatur nahezu erreicht, so wird der mit der äusseren Atmosphäre kommunizierende Hahn geschlossen, die bei weiterer Erwärmung sich ausdehnende Luft in dem Gefäss drängt das Quecksilber zurück und unterbricht dadurch die Verbindung zwischen Stromquelle und Heizdraht. Ist der Strom nur schwach, so springen zwischen dem Draht, der zur Stromquelle führt, und der Hg-Oberfläche nur kleine Funken über; bei starken Strömen aber (Hauptleitung für das elektrische Licht) sind die überspringenden Funken zu stark und würden darum Störungen hervorrufen. Deshalb wird in diesem Falle nicht der Heizstrom selbst, sondern nur ein einer Batterie oder einem

Akkumulator entnommener Strom durch den Regulator geschickt. Wird dieser letztgenannte Strom unterbrochen, so hört auch die Tätigkeit eines von ihm betriebenen Elektromagneten, welcher eine Eisenlamelle so festhält, dass sie die Verbindung zwischen dem Hauptstrom und dem Heizdraht bildet, auf, die Lamelle wird von einer Feder zurückgezogen und dadurch der Hauptstrom selbst auch unterbrochen. Mit Hilfe des Apparates konnten die Verf. die Temperatur auf 0.5° konstant erhalten.

Werner Mecklenburg.

670. **Reiger**, Rudolf. — *„Über die Verwendung des Telephons zur Beurteilung des Rhythmus in Entladungsröhren.“* Bericht des I. Intern. Kongesses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, deutscher Teil, p. 37—40; Physikal. ZS., Bd. VII, p. 68—69, 1906.

„Die Periode der Entladung kann für die Entladungsröhre selbst, für die Zuleitung und die Ableitung verschieden sein. Ebenso kann die Zahl der Entladungen in gleichen Zeiten für einzelne Teile der Entladungsröhre eine verschiedene sein.“ Werner Mecklenburg.

671. **Rodrigues,** Miguel José. — *„El fenómeno luminoso de Vinhaes; primeras investigaciones para su explicación.“* (Die Leuchterscheinung von Vinhaes; erste Untersuchungen zu ihrer Erklärung.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., t. IV, p. 23—26, Madrid, 1906.

In der Gegend von Braganza (Portugal) tritt seit langen Zeiten schon auf freiem Felde ein irrlichtähnliches, zu vielem Aberglauben Veranlassung gebendes, sehr intensives, bis auf mehr als 4 km hin sichtbares Leuchten auf; bisweilen liegt es auf dem Erdboden, bisweilen schwebt es frei darüber, schwebt hin und her, verdoppelt sich zuzeiten usw. Steine von jener Stelle haben sich als radioaktiv erwiesen.

Werner Mecklenburg.

Bücherbesprechungen.

672. **de Thierry,** M., Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg (Suisse). — *„Introduction à l'étude de la Chimie.“* 1 vol. grand in-8° de VI, 457 p., avec 302 fig. dans le texte. Prix 10 fr. Masson & Cie., Éditeurs, Paris, 1906.

Dans cet ouvrage qui constitue de développement de ses leçons de Chimie générale, l'auteur passe en revue on peut le dire toutes les propriétés de la matière envisagées comme il convient toujours au point de vue du chimiste. Tous les phénomènes principaux sont étudiés et suivis dans leur développement avec le temps et les faits d'Histoire scientifique ainsi rappelés donnent un intérêt tout spécial à ce livre.

L'étudiant de Faculté auquel cet ouvrage est principalement destiné dans l'esprit de l'auteur peut ainsi suivre le perfectionnement continu des idées scientifiques et acquerir la notion nécessaire des difficultés qu'il y a eu à vaincre pour arriver à dotee la Science d'un appareil aussi simple que le thermomètre ou d'une théorie aussi fructueuse que la théorie atomique.

La bibliographie est particulièrement soignée et renseigne le lecteur moins sur les recherches détaillées concernant un point spécial, ce qui serait d'ailleurs impossible, que sur les livres et articles généraux ou il trouvera les détails complémentaires; il lui est facile ensuite de remonter

aux sources pour se documenter d'une façon précise sur la question bien délimitée qu'il desire connaître.

Un nombre considérable de figures augmente encore l'intérêt de ce volume qui constitue l'introduction du traité de Chimie générale que l'auteur se propose de publier. C. Marie.

673. Brode, Johannes. — *„Über die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme.“* 63 S. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1905. Preis 2,50 Mk.

Bei dem grossen Interesse, das man augenblicklich dem Problem der Salpetersäureerzeugung durch elektrische Erhitzung von Luft entgegenbriugt, dürfte das vorliegende Schriftchen vielen Fachgenossen willkommen sein. In sehr übersichtlicher Weise wird zuerst die Theorie der Stickstoffoxydation besprochen und im Anschluss daran, die technischen und wissenschaftlichen Untersuchungen zusammengestellt, die mit diesem Thema im Zusammenhang stehen. Dabei hat der Verf. es sich angelegen sein lassen, die fortschreitende Entwickelung der Erkenntnis hervorzuheben und auch nach Möglichkeit die Kritik in ihre Rechte treten zu lassen. Der zweite Teil des Schriftchens behandelte die eigenen Versuche des Verfs. über die Stickstoffoxydation in der Hochspannungsflamme, über die bereits in der ZS. f. Elektrochem., 11, 752, kurz berichtet wurde. Wesentlich ist an diesen Versuchen die eingehende Berücksichtigung der elektrischen Verhältnisse und die Erkenntnis der wichtigen Rolle der Kühlung für eine gute Stromausbeute. Eine interessante Erörterung über die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren schliesst das lesenswerte Schriftchen.

Koppel.

674. Guillet, L., Docteurès-sciences. — *„Étude industrielle des alliages métalliques.“* Un vol. gr. in-8 de 1166 p., avec 210 fig. et un album de microphotographies de 102 pl. (Broché 40 fr., cartonné 43 tr. 50.) H. Dunod et E. Pinat, Éditeurs, Paris, 1906.

On sait les progrès que les méthodes micrographiques ont fait faire à nos connaissances sur les alliages. Elles ont introduit l'expérimentation scientifique dans un domaine ou l'empirisme jusqu'ici régnait en maître. Parmi ceux qui en France se sont spécialisés dans ces recherches si importantes au point de vue industriel, M. Guillet s'est fait une place toute particulière; la compètence de l'auteur donne à ce livre par conséquent une valeur toute autre que celle que possèderait un travail de simple érudition.

On trouvera dans cet ouvrage l'étude des alliages en général et plus particulièrement de ceux employés industriellement; leurs compositions, leurs préparations, leurs propriétés au point de vue mécanique et spécialement l'influence de la trempe sont soigneusement décrites et les renseignements ainsi réunis seront d'un usage précieux pour l'industriel qui recherche un métal possèdant des qualités déterminées.

Le volume de planches contenant plus de 400 micrographies dues en grand partie aux recherches personnelles de l'auteur constitue en outre un recueil de documents d'un intérêt considérable. Une bibliographie très complète particulièrement au point de vue des applications, un grand nombre de données numériques diverses et des tables de composition des alliages les plus importants contribuent à donner à ce livre une valeur toute spécial pour tous ceux que les alliages intéressent à un titre quelconque scientifique ou industriel. C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 1. Juni 1906. No. 11.

Physik.

675. **Gruner**, P. — *„Beitrag zu der Theorie der radioaktiven Umwandlung.“* Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 169—181, 1906.

Es ist wohl kein Zweifel mehr, dass die radioaktiven Erscheinungen als Äusserungen eines Umwandlungsprozesses der Atome aufzufassen sind. Dementsprechend besteht die Aufgabe, die empirisch festgelegten Tatsachen zum Aufbau einer Vorstellung über den Vorgang dieser Umwandlung zu verwerten, wie es zuerst von Rutherford und Soddy mit Erfolg versucht worden ist. Einen weiteren Beitrag hierzu liefert die vorliegende Arbeit, die in ähnlicher Weise, wie es schon von Stark geschehen ist, die beobachtbaren radioaktiven Wirkungen zu dem radioaktiven Umwandlungsprozess, der innerhalb der Atome sich abspielt, in Beziehung setzt. Dazu wird angenommen, dass jede der möglichen Umwandlungen nach einem einfachen Exponentialgesetz mit unveränderlichen Konstanten stattfinde und dass die Intensität der radioaktiven Wirkung der momentanen Zerfallgeschwindigkeit der Atome proportional sei.

Sofern nur eine einzige Umwandlung der Atome auftritt, kann dann die Intensität der radioaktiven Wirkung J — gemessen durch den Sättigungsstrom im leitenden Gas — durch

$$J = J_0 e^{-\lambda t} = -k \cdot \frac{dN}{dt}$$

dargestellt werden, wo λ und k Konstanten sind und $-\frac{dN}{dt}$ die Zerfallsgeschwindigkeit der Atomzahl N darstellt. Daraus folgt, dass $J = k\lambda N$ gesetzt werden kann. Sobald der radioaktive Prozess aus mehr als einer einmaligen Umwandlung besteht, ist der letzte Ausdruck durch

$$J = k_1 \lambda_1 N_1 + k_2 \lambda_2 N_2 + \ldots .$$

zu ersetzen, wo sich die Indices auf die einzelnen Wandlungen beziehen. Diese Gleichung stellt die Lösung der oben bezeichneten Aufgabe dar und ist in völliger Übereinstimmung mit den Angaben Starks. Der Verf. zeigt nun, dass die Anwendung der Gleichung auf die Abklingung der Radiumemanation — unter der Voraussetzung, dass vier aufeinanderfolgende Umwandlungen vorliegen — zu einer Summe von vier Exponentialfunktionen mit vorgeschriebenen Exponenten führt, welche allgemein das Abklingungsgesetz darstellt. Einen ähnlichen Ausdruck gibt die Anwendung auf die Abklingung der induzierten Radiumaktivität, der völlig in die von Curie und Danne gegebene Formel übergeht, wenn zwei von Rutherford gemachte Spezialhypothesen berücksichtigt werden, nämlich, dass jedes zerfallende Atom immer nur ein einziges neues Atom liefere, und dass der dritte Verwandlungsprozess (Radium B in Radium C) ohne radioaktive Wirkung sei. Da der vom Verf. gegebene allgemeine Ausdruck von diesen Hypothesen frei ist, erscheint es richtiger, die Resultate der Beobachtung direkt mit diesem zu vergleichen, ohne vorher jene neuen, vielleicht zweifelhaften Annahmen einzuführen.

A. Becker.

676. Guye, Ch. Eug. — *„Sur la valeur numérique la plus probable du rapport $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ de la charge à la masse de l'électron dans les rayons cathodiques.“* C. R., t. 142, p. 833—835, 1906.

La valeur du rapport $\frac{\varepsilon}{\mu_0}$ pour le cas d'un déplacement infinement lent (rayons cathodiques) est d'après les expériences de Simon $1,892 \times 10^7$.

Les mesures de Kaufmann sur les électrons du radium ont donné

$$\frac{\varepsilon}{\mu_0} = 1,858 \times 10^7.$$

On peut corriger les formules qui servent de base au calcul et ramener la première valeur à $1,878 \times 10^7$; cette correction est favorable a l'hypothèse de l'identité des électrons qui constituent les rayons cathodiques et les rayons β du radium. C. Marie.

677. Dienert, F. et Bouquet, E. — *„Sur la radioactivité des sources d'eau potable.“* C. R., t. 142, p. 449—450, 1906.

Quelques données numériques sur des sources de la région parisienne.

C. Marie.

678. Nasini, R. und Levi, M. G. — *„Sulla radioattività della sorgente di Fiuggi presso Anticoli.“* (Über die Radioaktivität der Fiuggiquelle be Anticoli. Vorläufige Mitteilung.) Rend. R. Acc. Lincei, Bd. 15, I. Sem., p. 307, 1906.

Die Verff. teilen vorläufig eine Notiz über die starke Radioaktivität des Wassers der berühmten Fiuggiquelle und der verschiedenen Materialien welche in der Nähe der Quelle liegen, mit. Die starke Radioaktivät d Wassers hat auch Prof. Engler bestätigt. Die Verff. führen jetzt von ve schiedenen Gesichtspunkten Versuche aus über die Fiuggischen Materiali und hoffen ihre Resultate in kurzer Zeit mitteilen zu können.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. Autor (M. G. Levi).

679. Gockel, A. — *„Über den Ionengehalt der Atmosphäre.“* Meteo Ztg., Bd. 23, p. 53, 1906.

Der Ionengehalt steigt im Laufe des Tages bis in die späten Na mittagsstunden, fällt gegen Sonnenuntergang rasch ab und steigt spät wieder etwas an. In der wärmeren Jahreszeit ist die Atmosphäre an Ion reicher als in der kalten. Das Sprungmaximum des Potentialgefälles zu Zeit des Sonnenaufganges und -unterganges erklärt sich durch das u diese Zeit stattfindende Verschwinden negativer Ionen. Diese Ionen werden durch Nebel und Dunst in hohem Masse absorbiert. Mit der Temperatur nimmt im allgemeinen die Ionisation zu, doch lässt sich im einzelnen ei paralleler Gang nicht nachweisen.

Föhn bewirkt starke Zunahme der Ionisation. Diese Zunahme schein bedingt zu sein durch die Armut der Höhenluft an Adsorptionskernen un den Umstand, dass der absteigende Luftstrom die Zerstreuung der sich i der Nähe des Bodens ansammelnden Ionen hindert. Wenn die Zahl d negaiven Ionen die der positiven übertrifft, so ist das ein Zeichen, dass i der Umgebung des Beobachtungsortes Niederschläge fallen. Im Durchschni übertrifft die Zahl der positiven Ionen die der negativen um 0,1 elektr statische Einheiten pro cm³.

Zwischen Stand und Gang des Barometers einerseits dem Ionengeha anderseits herrscht kein augenf mmenhang. Die von Schwankung

…errührenden Veränderungen des Ionengehaltes werden …r oder Auflösung von adsorbierenden Staub- und …. Der Widerspruch, den der Verf. früher gegen …n der Atmosphäre vorhandenen Potentialgefälles … diese Feststellung in der Hauptsache hinfällig.
… Autoreferat.

… W. — „*Experiments on the initial positive ionisation …*" Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie 12.–14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, englischer Teil. … Physikal. ZS., Bd. VI, p. 914—915, 1905.
Werner Mecklenburg.

…l Moreau, G. — „*Sur la recombinaison des ions des vapeurs salines.*" … R., t. 142, p. 392—394, 1906.

Entre 170° et 0° les ions des vapeurs salines se classent d'après …s mobilités et leur coefficient de recombinaison α, entre les ions des gaz …dinaires et les gros ions dus à l'ionisation du phosphore. A mesure que …a température s'élève leur masse diminue et dans une flamme, ils deviennent comparables, pour l'ion négatif, aux particules cathodiques et, pour l'ion positif, à l'atome d'hydrogène. C. Marie.

682. **Wien, W.** — „*Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen.*" Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 991—1007, 1905.

Der Verf. benutzt zu seinen Messungen eine Röntgenröhre, wo die Antikathode eine Glasröhre mit eingeschmolzenem Platinboden ist. Diese Röhre dient als Kalorimetergefäss, das bis zu einer festen Marke mit Wasser gefüllt wird, dessen Temperaturerhöhung während einer bestimmten Betriebszeit der Röhre die Energie der erzeugenden Kathodenstrahlung zu berechnen gestattet. Die durch die Glaswand gehende Röntgenstrahlung gelangt durch eine grosse Öffnung in der Wand eines Zinkkastens entweder auf ein Bolometer oder eine Thermosäule, deren Angaben, nach Eichung durch die Strahlung eines schwarzen Körpers von 100°, die Energie der Röntgenstrahlung ausdrücken. Es findet sich nahe übereinstimmend mit beiden Instrumenten für das Verhältnis der letzteren zur Energie der erzeugenden Kathodenstrahlung ca. $1{,}3 \times 10^{-3}$ oder, wenn für die letztere 1,15 g · Kal./sec. gesetzt wird, $1{,}5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g} \cdot \text{Kal}}{\text{Sek.}}$ für die Energie der Röntgenstrahlen allein. Hieraus lässt sich die Impulsbreite zu $1{,}15 \times 10^{-10}$ cm berechnen, während Sommerfeld aus den Beobachtungen von Haga und Wind etwa einen 100 mal so grossen Wert gefunden hat. Da die angegebenen Resultate die Tatsache unberücksichtigt lassen, dass die Röntgenstrahlen bei ihrem Auftreffen auf die Messinstrumente und das Glas der Röhre Sekundärstrahlen auslösen, ist diese Erscheinung ebenfalls noch quantitativ zu verfolgen. Unter der Annahme, dass die letzteren Kathodenstrahlen sind und dass die von Dorn für sie gefundene Geschwindigkeit von $6{,}8 \cdot 10^{9}$ cm zutrifft, ergibt sich aus der positiven Elektrisierung eines von den Röntgenstrahlen getroffenen Platinblechs, dass das Verhältnis der Energie von Röntgen- und Sekundärstrahlen etwa 530 ist, dass also die letzteren nur wenig in Betracht kommen. Es knüpfen sich daran Erwägungen über die Art der Erzeugung der Sekundärstrahlen und über den Mechanismus der Röntgenstrahlenabsorption. A. Becker.

683. **Leithäuser**, G. E. — *„Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. Becker: ‚Messungen an Kathodenstrahlen'."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 410 bis 412, 1905.

Ref. hat in der angegebenen Arbeit die Absorption der Kathodenstrahlen in Metallen nach mehreren Methoden untersucht und innerhalb eines grossen Dickenbereichs der absorbierenden Schichten Unabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dicke gefunden. In ähnlicher Weise ist vorl. Verf. die „Durchlässigkeit" einiger Aluminiumblättchen für langsamere Kathodenstrahlen bestimmt worden; rechnet man seine Angaben auf Absorptionskoeffizienten um, so ergibt sich das von vornherein unwahrscheinliche Resultat, dass die Absorptionskoeffizienten bei dem dickeren Blättchen kleiner sind als bei dem dünneren. Ref. hat dies konstatiert und sich zum Nachweis auf die Veröffentlichung der Berechnung beschränkt, die von Reflexion der Kathodenstrahlen absieht. Verf. bemerkt hierzu, dass man bei der Berechnung die Reflexion zu berücksichtigen habe — was Ref. nicht bezweifelt — und gibt die Werte der Absorptionskoeffizienten an, welche resultieren, wenn einmal die Reflexionskonstanten von Starke, das andere Mal die neueren des Ref. zugrunde gelegt werden. Damit zeigt Verf. nur, dass das oben behauptete Resultat bestehen bleibt, wenn auch die Verhältnisse im ersten Fall etwas günstiger werden.

A. Becker.

684. **Hahn**, K. — *„Die ladende Wirkung der Röntgenstrahlen."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 140—171, 1905.

Dass Röntgenstrahlen beim Auftreffen auf feste Körper diese zu einem gewissen Betrag positiv laden, ist mehrfach behauptet und ebenso oft abgeleugnet worden. Verf. vorliegender Arbeit hat sich zur Aufgabe gemacht, die Frage durch neue Untersuchungen zu entscheiden. Er arbeitet nur in Luft und einmal in Kohlensäure und hat deshalb neben anderen störenden Faktoren mit der merklichen Leitfähigkeit des die isolierten und bestrahlten Platten umgebenden Gases zu rechnen. Durch möglichste Variation werden solche Einflüsse zu eliminieren gesucht, und es wird Wert darauf gelegt, die aus einem Metallkasten austretenden Röntgenstrahlen nicht zuerst durch ein geerdetes Aluminiumblättchen gehen zu lassen, um möglichst jede fremde Sekundärstrahlung abzuhalten. Die Arbeit, die im einzelnen nach Ansicht des Ref. manches Anfechtbare enthält, führt zu folgenden Resultaten:

Alle Körper, die direkt von Röntgenstrahlen getroffen werden, erhalten positive Ladung. Sehr dünne Metalle laden sich stärker auf als dicke Platten desselben Metalls, und zwar ist der Unterschied um so grösser, je kürzer die Bestrahlungsdauer ist. Dabei ist der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit nur gering. Die Spannung, auf welche die bestrahlte Platte geladen wird, ist abhängig

a) von der Kapazität, mit der die Platte verbunden ist; die Elektrizitätsmenge wird bei kleineren Kapazitäten, d. h. höheren Potentialen, kleiner;

b) von der Bestrahlungsdauer; das Potential wächst mit der Bestrahlungsdauer bis zu 20 Sekunden, um von hier ab konstant zu bleiben. Dies wird ebenso wie die Erscheinung unter a) eine Folge der Leitfähigkeit der Luft sein;

c) von der Art der Strahlung: harte Strahlen bewirken eine stärkere Aufladung als weiche;

d) von der Art des Metalls, und zwar ist das Potential um so grösser, je grösser das Atomgewicht und je elektronegativer das Metall ist;
e) von dem umgebenden Gas. In Luft ist das Potential grösser als in Kohlensäure.

Fremde „Sekundärstrahlen wirken der Ladung entgegen".

Auf Grund seiner Untersuchungen glaubt Verf. zum Schluss die Angaben Paschens über die Natur der γ-Strahlen des Radiums dahin umändern zu können, dass die γ-Strahlen doch als Röntgenstrahlen aufzufassen seien, deren sekundäre Kathodenstrahlung bei Paschens Beobachtungen eine Rolle gespielt hätte. A. Becker.

685. Streintz, F. und **Strohschneider,** O. — *„Versuche über Metallstrahlung."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 198—205, auch Sitz.-Ber. d. Wien. Acad. 114. Abt. IIᵃ, p. 649—656. 1905.

Die Verf. legen verschiedene Metalle auf mit Jodkalium getränktes Papier oder die photographische Platte und erhalten bei einigen, wie Magnesium, Aluminium, Zink und Kadmium, schon in kurzer Zeit deutliche Abdrücke. Es wird angenommen, dass die Erscheinung auf die durch den elektrolytischen Lösungsdruck in die Umgebung entsandten Metallionen zurückzuführen sei. Da eine Wirkung auch nachzuweisen ist, wenn Metall und Platte durch eine kleine Luftschicht voneinander getrennt sind, so soll eine Ionisierung der zwischenliegenden Luft erfolgen und die Erscheinung daher den Charakter einer Strahlung tragen, die Metallstrahlung genannt wird. Die Verf. teilen ihre Vorstellungen über die Natur des Vorgangs nicht mit, sondern beschreiben nur einzelne Versuche, aus denen aber kaum allgemeine Schlüsse gezogen werden können. Wichtig, aber nicht weiter ausgeführt ist die Beobachtung, dass in völlig trockenem Gas keine Wirkung auftritt. A. Becker.

686. Brunher, B. et **Baldit,** A. — *„Sur la déperdition des deux électricités au sommet et dans la région du Puy-de-Dôme."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905), Physikal. Sektion, franz. Teil, p. 122—129; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 715 bis 718. Werner Mecklenburg.

687. Barus, Carl. — *„Properties of Condensation Nuclei and their Atmospheric Distribution."* Bericht des I. Intern. Kongresses für Radiologie (Lüttich, 12.—14. Sept. 1905); Physikal. Sektion, englischer Teil, p. 1—38; Physikal. ZS., Bd. VI, p. 718—726. Werner Mecklenburg.

688. Matthies, W. — *„Über die Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2."* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 675—693. 1905.

689. Matthies, W. — *„Über die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 473—494, 1905.

Die vorliegenden beiden Arbeiten enthalten die Messungen des Spannungsabfalls bei der Glimmentladung in den drei Haloidverbindungen des Quecksilbers und den entsprechenden Halogenen. Als Messapparat diente eine zylindrische Glasröhre von durchschnittlich 18 cm Länge und 3,3 cm Weite, an deren beiden Enden je ein kleiner Platinstift als Elektrode eingeschmolzen war. Zur Messung des Spannungsgefälles wurden fünf dünne Platindrähte von der Seite in die Röhre eingesetzt, von denen die beiden äussersten möglichst nahe an die Elektroden gebracht wurden,

um mit ihnen den Anoden- bzw. Kathodenfall zu messen, während die anderen sich etwa in Abständen von 2 cm voneinander befanden und das Spannungsgefälle innerhalb der positiven Lichtsäule angeben sollten. Zur Spannungsmessung diente ein Quadrantelektrometer, als Stromquelle eine Akkumulatorenbatterie und zur Strommessung ein Deprez-d'Arsonval-Galvanometer, das zwischen den negativen Batteriepol und die Kathode der Röhre eingeschaltet war, während die Anode dauernd geerdet blieb. Auf möglichste Reinheit der Versuchsbedingungen wurde grösstes Gewicht gelegt: insbesondere war durch wiederholtes Auspumpen und gleichzeitiges Erhitzen der Versuchsröhre jede Spur eines fremden Gases oder von Feuchtigkeit beseitigt.

Da der Dampfdruck der untersuchten Substanzen bei Zimmertemperatur nur in wenigen Fällen eine den Versuchsanordnungen entsprechende Grösse hat, so musste die Röhre bei Untersuchung der Quecksilberhaloidverbindungen mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf höhere Temperatur gebracht werden. Diese war aber ebenso wie die Grösse des durchgeschickten Stromes derart festzulegen, dass kein merklicher Zerfall der Verbindungen eintrat.

Die Beobachtungen ergaben, dass sich die von E. Wiedemann und G. C. Schmidt gemachte Angabe, dass in den genannten Dämpfen bei Benutzung abgepasster Stromstärken und Anwendung von Platinelektroden eine Zersetzung nicht herbeigeführt wird, bestätigten. Demgegenüber bewirkt aber die Anwesenheit von Aluminium, Kupfer, Eisen oder Quecksilber allein schon einen Zerfall der Dämpfe, ohne dass überhaupt Strom durch das Rohr geht.

In qualitativer wie quantitativer Hinsicht zeigt die Glimmentladung in den Halogenen grosse Ähnlichkeit mit derjenigen in den Haloidverbindungen des Quecksilbers und unterscheidet sich im wesentlichen nicht von derjenigen elementarer Gase. Der Potentialabfall pro cm Schichtlänge ist aber ebenso wie der Anoden- und Kathodenfall ziemlich beträchtlich und beispielsweise bedeutend viel grösser als für Stickstoff. Im Halogen aber sind diese Grössen in jedem Fall niedriger als in der entsprechenden Quecksilberverbindung. Der Potentialabfall ist auf der ungeschichteten positiven Säule nicht konstant, sondern er wächst ziemlich beträchtlich von der Kathode zur Anode. Mit steigendem Druck nimmt er zu, zuerst schneller, dann langsamer als dieser. Die normalen Kathodenfälle wachsen annähernd proportional mit dem Molekulargewicht der Substanzen in jeder Gruppe und betragen gegen Platin in $HgCl_2$ 365, in $HgBr_2$ 395, in HgJ_2 432, in Cl_2 295, in Br_2 335 und in J_2 377 Volt im Mittel. Die Differenz zwischen dem normalen Kathodenfall im Halogen und dem entsprechenden Quecksilbersalz ist in den drei Fällen nahezu dieselbe, was darauf hindeutet, dass die Kathodenfälle wohl additive Grössen sind. Die Anodenfälle sind relativ sehr hoch in den untersuchten Stoffen und vom Druck, der Stromstärke und kleinen Zufälligkeiten so stark abhängig, dass nur — sehr stark — in Chlor z. B. zwischen 132 und 351, in Brom zwischen 124 und 287 Volt — schwankende Werte gefunden werden konnten.

A. Becker.

690. Toepler, M. — „*Über Funkenspannungen.*" Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 191–209, 1906.

Der Verf. untersucht in Fortsetzung früherer Arbeiten den Zusammenhang zwischen Funkenschlagweite, Elektrodengrösse und Funkenspannung und zeigt, dass ein einziges bestimmtes Schlagweitenspannungsgesetz für

die Elektrizitätsentladung in Funkenform nicht möglich ist. Denn entsprechend der Verschiedenartigkeit der Funkenbildung, welche beim Übergang irgend zweier verschiedener Entladungsformen — wie lichtlose Entladung, Glimmen, Büschel, Büschellichtbogen usw. — ineinander auftreten kann, muss es ebensoviele verschiedene Gesetze für den Zusammenhang zwischen Funkenlänge und Spannung geben, von denen jedes nur einen mit der Existenzfähigkeit der einzelnen Entladungsformen zusammenhängenden beschränkten Gültigkeitsbereich haben wird. Im allgemeinen sind zwei wesentlich verschiedene Fälle zu unterscheiden. Solange f : d, das Verhältnis zwischen Funkenlänge und Durchmesser der Kugelelektrode, klein ist, bildet sich, sobald leuchtende Entladung entsteht, sogleich ein Funken von Elektrode zu Elektrode; die Funkenspannung ist gleich der Anfangsspannung. Für grosse Werte von f : d bildet sich bei Ausbruch von Büschelentladung nicht mehr sogleich ein Funken; hierzu muss die Spannung weiter erhöht werden bis zur sogenannten Grenzspannung der Büschelentladung. Die letztere ist aber für positive oder negative Büschel sehr verschieden, dementsprechend auch die Funkenspannung.

Die Verhältnisse liegen nach dem Vorhergehenden am einfachsten in dem Spezialfall, dass einer Kugelelektrode eine ausgedehnte ebene Platte gegenübersteht, der schon früher untersucht worden ist. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem komplizierteren Fall völlig symmetrischer Versuchsanordnung, wo der Funken ausschliesslich zwischen Kugeln sich ausbildet. Während hier für kleines Verhältnis f : d (kleiner als 6) die Funkenspannung mit der Anfangsspannung noch identisch ist und aus der Interpolationsformel

$$F = 600\, d \left(96 + \frac{64}{\sqrt{d}}\right) \frac{f + d}{f + 5{,}8\, d} \text{ Volt}$$

mit guter Genauigkeit berechnet werden kann, komplizieren sich die Verhältnisse der Funkenbildung, sobald f : d gross wird. Denn während bei Gegenüberstellung von Kugel und Platte die Entladung immer von derselben Elektrode, der Kugel, ausgeht, ist es bei symmetrischer Anordnung dem Zufall überlassen, an welcher Elektrode die Entladung beginnt; je nachdem aber die Entladung von Anode oder Kathode ausbricht, ist die zur Überbrückung nötige Spannung verschieden, und die Funkenspannung nimmt daher sehr schwankende Werte an. Für spitze oder sehr kleine Elektroden, d. h. für f : d grösser als etwa 25 aber ist die Unsicherheit wieder klein, und die Funkenspannung ist identisch mit der Grenzspannung überwiegend positiver Büschelentladung. Sie lässt sich dann aus der Formel

$$F = a \sqrt{f} + b \cdot f,$$

wo a und b Konstanten sind, berechnen.

Verf. hat für jeden einzelnen Fall Zahlenangaben gemacht, die sich auf Funkenlängen bis 56 cm zwischen Elektroden vom Durchmesser 0 (Spitzen) bis 10 cm beziehen. Als Stromquelle sind eine 60 plattige Influenzmaschine und ein Klingelfuss-Induktorium für 70 cm maximale Schlagweite benutzt worden. A. Becker.

691. **Aschkinass, E.** — „*Die Wärmestrahlung der Metalle.*“ Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 960—976, 1905.

Der Verf. verbindet die Gesetze für die schwarze Strahlung und den Kirchhoffschen Satz mit der von Hagen und Rubens, Drude und Planck gefundenen Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle und ihrem Reflexionsvermögen für lange Wellen. Er erhält aus dieser

Verbindung genäherte Strahlungsgesetze der Metalle für lange Wellen. (Spektrale Energieverteilung, Gesamtstrahlung, Wellenlänge des Energiemaximums bei der Temperatur T). Die an experimentellen Werten der Strahlung des blanken Platins gemachte Probe, lässt gute Übereinstimmung mit der Erfahrung erkennen. W. Kösters.

692. **Hausrath,** H. — „*Die Messung kleiner Temperaturdifferenzen mit Thermoelementen und ein Kompensationsapparat mit konstantem kleinen Kompensationswiderstand bei konstant bleibendem Hilfsstrom.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 735—743, 1905.

Beschreibung einer speziellen Versuchsanordnung zur Messung der Temperaturverteilung in und an Kabeln und allgemeine Diskussion thermoelektrischer Temperaturmessungen. W. Kösters.

693. **Braun,** Ferdinand. — „*Einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 16, p. 278 bis 281, 1905.

Verf. sucht nachzuweisen, dass geschichtete Dielektrika, deren Struktur klein ist gegen eine Wellenlänge, sich auch Lichtwellen gegenüber wie ein homogenes doppelbrechendes Medium verhalten. Er zeigt, dass Glasfädendoppelbrechung vortäuschen, die in einem Medium von derselben Dichte verschwindet und dass geschichtete Kollodium und Gelatinehäute Doppelbrechung zeigen. W. Kösters.

694. **Fredenhagen,** C. — „*Einige Bemerkungen zur Passivitätsfrage.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 857—860, 1905.

Ruer (ZS. f. Elektrochem., 11, 661) hat Bedenken gegen die Ansicht des Verfs. geäussert, dass die Passivität der Metalle auf die Existenz von Gasbeladungen zurückzuführen sei. Verf. hält seine Ansicht aufrecht und kommt zu dem Schlusse, dass die Gasbeladungstheorie überall dort eine Erklärung gibt, wo die Oxydtheorie eine solche zu geben vermag, dass aber das Umgekehrte durchaus nicht der Fall ist. Hierbei bleibt es dahingestellt, ob die Gasbeladung eine feste Lösung, eine adhärierende Oberflächenschihht oder etwa ein Mittelding ist. Der Einwand, dass die Sauerstoffbeladung nicht zu einer Oxydation des Metalles führt, ist nicht schwerwiegend; es lassen sich hierfür mancherlei Analoga finden. Ein Vorzug der Gasbeladungstheorie ist es, dass sie auch die k a t h o d i s c h e n Passivitätserscheinungen umfasst, und dass sie auch für die von Bredig und Weinmayr (ZS. f. physik. Chem., 42, 601, 1903) aufgefundene, periodische Kontaktkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds an Quecksilberoberflächen an der Hand der Annahme einer Sauerstoffbeladung des Quecksilbers und dadurch verursachter Bildung eines HgO-Häutchen eine ungezwungene Erklärung zu geben vermag. E. Abel.

Stöchiometrie.

695. **Berthelot** — „*Sur la perméabilité aux gaz des substances vitreuses.*" Ann. de Chim. et de Phys. (8), t. 6, p. 145—173, 1905.

Mémoires parus précédemment aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences (t. 140, p. 817, 821, 1159, 1286), 1905 et analysés Physik.-chem. Centralbl. [illegible] 587. C. Marie.

696. **Giran.** [illegible] „*Sur [illegible] sulfures de phosphore.*" C. R. [illegible]

L'étude des fusibilités de mélanges chauffés d'abord en tubes scellés à une température relativement elevée montre quatre maximas

+ 69° 1 correspondant à P_4S_3
+ 296° „ „ P_2S_3
+ 272° „ „ P_2S_5
+ 314° „ „ PS_6

et quatre minimas — 40°, + 46°, + 230°, + 243° correspondant à des eutectiques dont les compositions sont voisines de P_2S, PS, PS_2 et PS_3.

C. Marie.

697. Oechsner de Coninck. — „*Contribution à l'étude de l'anhydride sélénieux.* C. R., t. 142, p. 571—573, 1906.

On trouve dans ce travail les données physiques suivantes:

1. Densités des solutions:

+ Températures	Quantités °/₀ de SeO_2 dissoutes	Densites
+ 15,1	1	0,9923
15,3	2	1,0068
13	3	1,0200
13	4	1,0302
14,5	5	1,0346
14,8	6	1,0402
14,1	7	1,0535
15,0	8	1,0571
15,6	9	1,0719
15,2	10	1,0743

2. Solubilités.

Eau a + 14° 1 p. SeO^2 dans 2,6 p. d'eau
15,6 „ 2,54 „
11,3 „ 2,67 „
14 „ 9,84 p. alcool à 93°
11,8 „ 15 p. alcool méthylique
15,3 „ 23 p. d'acétone brute
12,9 „ 90 p. d'acide acétique.

(Ces solutions laissent déposer à la lumière du selénium rouge brun amorphe, insoluble dans CS_2.)

C. Marie.

698. Philip, J. C. and **Smith,** S. H. — „*Researches on the Freezing Points of Binary Mixtures of Organic Substances: the Behaviour of the Dihydric Phenols towards p-Toliudine, α-Naphthylamine, and Picric Acid.*" Trans. Chem. Soc., Bd. 87, p. 1735—1751, 1905.

It was previously shown by one of the authors (Philip, Trans. Chem. Soc., 83, p. 814, 1903) that phenol forms definite compounds with monomolecular proportions of p-toluidine, α-naphthylamine and picric acid. In the present paper the results of an extension of the method of investigation then employed — viz. the study of the freezing-point curves of mixtures — to the case of the ortho-, meta- and paradihydroxybenzenes are presented.

p-Toluidine forms two compounds with catechol, two with resorcinol and one with quinol, thus exhibiting a greater tendency to combination

than α-naphthylamine, which gives one compound with catechol, one with resorcinol, and but a mere indication of a tendency to combine with quinol.

Picric acid gives well-defined compounds with catechol and resorcinol, in both of which the constituents are present in the molecular ratio 1:1. The picrate of catechol is unique among the compounds dealt with in the paper, in that its freezing-point is higher than that of either component. Of the three phenols catechol appears to form the most stable compounds.

Mixtures of quinol and α-naphthylamine give a freezing-point curve of type 2b (cf. Philip, loc. cit., p. 815), which exhibits an intermediate branch that does not reach a summit (cf., for the case of alloys, Heycock and Neville. Phil. Trans. Roy. Soc., 194A, p. 201, 1900; and for the case of picric acid + benzene, Kuriloff, ZS. physikal. Chem., 23, p. 676, 1897.

The following new compounds are indicated by the results of the nvestigation.

Components	Molecular ratio	Freezing-point
Catechol and p-toluidine	[1 : 1]	50,2° (corr. 50,4°)
„ „ „	[1 : 2]	41,4 („ 41,5)
„ „ α-naphthylamine . . .	[1 : 2]	43,4 („ 43,5)
Resorcinol and p-toluidine	[1 : 1]	31,95 („ 32,0)
„ „ „	[1 : 2]	16,5 („ 16,5)
„ „ α-naphthylamine . .	[1 : 1]	65,05 („ 65,45)
„ „ picric acid	[1 : 1]	100,3 („ 101,3)

E. W. Lewis.

699. Amagat, E. H. — *„Sur la pression interne des fluides et l'équation de Clausius.“* C. R., t. 142, p. 371—377, 1906.

Si on calcule au moyen des données numériques les valeurs de la pression intérieure on trouve des résultats très différents suivant les formules employées. L'auteur montre que en réalité une seule de ces formules correspond à la pression interne et permet en l'introduisant dans l'équation d'état de représenter l'ensemble du réseau d'un gaz (CO_2), tant l'état liquide que l'état gazeux et la courbe de saturation.

C. Marie.

700. Bruni, G. und **Mannelli,** A. — *„Über die Eigenschaften des Äthylenzyanids (Bernsteinsäurenitrils) als Lösungs- und Ionisierungsmittel.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 860—862, 1905.

Äthylenzyanid zeigt, auf sein kryoskopisches Verhalten geprüft, für die Molekulardepression (k) den ungewöhnlich hohen Wert von 182,6 und von allen bisher untersuchten Verbindungen — mit Ausnahme von Wasser — allein einen Quotienten $\frac{k}{\text{Mol.-Gew.}}$, der grösser als 1 ist (2,27). Demgemäss berechnet sich seine Schmelzwärme pro 1 g-Mol zu 0,94 Cal, ein Wert, der weit unter dem aller anderen organischen Stoffe liegt, der sonst nie unter 2,2 Cal sinkt.

Äthylenchlorid und -bromid im Zyanid gelöst, gibt für die Molekulardepression kleinere Beträge als die normalen, woraus mit grosser Sicherheit auf die Bildung fester Lösungen zu schliessen ist.

Gegenüber OH- und NH_2-haltigen Körpern verhält sich Äthylenzyanid als assoziierendes Lösungsmittel; anderseits zeigen Lösungen von Jodkalium und Tetraäthylammoniumjodid in Äthylenzyanid entsprechend der

hohen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels hohes Leitvermögen und einen beträchtlichen Grad an Dissoziation ($i > 1$); die Fähigkeit, Ionen zu bilden, und Molekülkomplexe hydroxylhaltiger Verbindungen zu spalten, braucht also nicht notwendig miteinander verknüpft zu sein.

E. Abel.

701. Nernst, W. und **Hausrath,** H. — *„Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen. Antwort an Herrn Meyer-Wildermann."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 1018—1020, 1905. W. Kösters.

702. Barger, G. and **Ewins,** A. J. — *„Application of the Microscopic Method of Molecular Weight Determination to Solvents of High Boiling Point."* Trans. Chem. Soc., Bd. 87, p. 1756—1763, 1905.

The authors have devised a suitable and easily-constructed hot-stage for use in determining molecular weights by the microscopic method (cf. Trans. Chem. Soc., 85, p. 286, 1904; 87, p. 1042, 1905; This Review, Bd. II, No. 223; Bd. III, No. 203), in the case of solvents of high boiling-point. By means of this the capillaries containing the drops of liquid are maintained at a constant, elevated temperature. A considerable reduction in the time required for the attainment of equilibrium is thus effected. At 95°, for example, with aniline as solvent, the time required is only about one hour. Complete determinations can in most cases be carried out in about one hour and a half.

Examples of the results obtained, of which a large number are given in the paper, are shown below:

Solvent	Substance	Temperature	M. W. observed	M. W. calculated
Aniline	Benzilic acid	90°	225	228
„	Benzidine	90°	181.7	184
„	Triphenylmethane	90°	241	244
„	Camphoric acid	92°	207.5	200
Nitrobenzene	Triphenylmethane	90°	244.5	244

In each of the above instances the standard substance employed was benzil.

E. W. Lewis.

703. Barlow, P. S. — *„The Osmotic Pressure of Solutions of Sugar in Mixtures of Ethyl Alcohol and Water."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 162—166, 1906.

Working with solutions of cane-sugar in mixtures of ethyl alcohol and water, the author has obtained results which confirm the observation of Tammann that no osmotic current can be produced with a copper ferrocyanide membrane and alcohol. No relationship has so far been traced between the concentration of alcohol in the solution and the diminution produced by it in the van't Hoff value of osmotic pressure; with concentrations of sugar below a certain value, the alcohol present quite overshadows the effect of the sugar and no direct evidence of osmotic pressure is obtained. The presence of alcohol appears to render the membrane permeable to the sugar.

With gutta percha membranes, permeable to alcohol only, the very small pressure ultimately set up is produced extremely slowly.

E. W. Lewis.

704. Pickard, R. H. and **Neville,** A. — *„Optically Active Reduced Naphthoic Acids. Part. I. Dextro-$\Delta^{2(or\ 3)}$-dihydro-1-naphthoic Acid.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1763—1768, 1905.

By reduction of α-naphthoic acid, von Baeyer and Schoder obtained a labile dihydronaphthoic acid (Ann., 266, p. 169, 1891). This is transformed in presence of sodium hydroxide into the stable Δ^1-dihydro-1-naphthoic acid

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CO_2H):CH \\ | \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix}\right.$$

The labile acid is, therefore, either the Δ^2-acid or the Δ^3-acid, probably the former.

The present authors have isolated the strongly dextrorotatory form of the acid, and shown, by polarimetric observations that its transformation into the Δ^1-acid in presence of alkali proceeds as a unimolecular reaction.

The resolution was effected by means of the l-menthylamine salt, crystallised from ethyl acetate. The acid has $[M]_D + 370.4^0$ in chloroform.

E. W. Lewis.

705. Pickard, R. H., **Littlebury,** W. O. and **Neville,** A. — *„Studies on Optically Active Carbimides. Part II. The Reactions between l-Menthylcarbimide and Alcohols.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 93—105, 1906.

l-Menthylcarbimide reacts fairly readily with alcohols, yielding stable esters of which fourteen examples have been prepared and studied (cf. Part I, Trans. Chem. Soc., 85, p. 685, 1904). For any one solvent these esters have approximately the same molecular rotation, which is therefore practically independent of the nature of the alcohol from which the ester is prepared. In chloroform the value of $[M]_D$ is about 160^0, in benzene 140^0 and in pyridine 175^0.

The reaction between l-menthylcarbimide, studied by means of polarimetric observations, is bimolecular, though when carried out in ethyl alcoholic solution it may be regarded as monomolecular, the alcohol concentration remaining constant throughout. The velocity constant varies greatly with the nature of the solvent.

Tertiary amines, in particular, accelerate the velocity, as is evident from the following table of velocity constants:

Dimethylaniline (about)	400
Tripropylamine	100
Pyridine	30,2
Carbon tetrachloride	9,0
Nitrobenzene	8,9
Benzene	5,4
Chloroform	3,2
Acetone	2,9
Chlorobenzene	1,7
Toluene	1,2
Xylene (from commercial „xylol“)	0,9

These values appear to bear no relationship to the dielectric constants of the solvents.

The change in the velocity of reaction in ethyl-alcoholic solution, due to alteration of temperature between 20^0 and 50^0, follows a straight line

curve. Curves expressing this relationship are generally logarithmic (cf. J. Plotnikoff, ZS. f. physikal. Chem., 51, p. 603, 1905).

The following table gives the velocity constants of the reactions between l-menthylcarbimide and various alcohols in pyridine solution, together with, for comparison, Menschutkin's values for the same alcohols with acetic anhydride in benzene solution (cf. J. Russ. Physik. Chem. Soc., 23, p. 263, 1893).

Alcohol	Velocity constants		Alcohol	Velocity constants	
	with l-menthyl carbimide	with acetic anhydride		with l-menthyl carbimide	with acetic anhydride
Methyl . .	106,3	206,6	iso-Butyl .	65,7	74,1
Ethyl . .	100,0	100,0	iso-Propyl .	68,4	27,3
Propyl . .	90,5	88,6	Allyl . . .	83,4	53,5
n-Butyl .	81,3	85,9	Benzyl . .	54,8	51,6
n-Heptyl .	58,8	72,5	Phenylethyl .	10,4	—
n-Octyl. .	49,4	69,6	Phenylpropyl	50,5	—
Cetyl . .	56,1	49,5	Cinnamyl .	48,7	—

E. W. Lewis.

706. Thomas, M. B. and **Jones,** H. O. — „*The Effect of Constitution on the Rotatory Power of Optically Active Nitrogen Compounds. Part. I.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 280—310, 1906.

With a view to eliminating, as far as possible, in the study of the relation between constitution and rotatory power, the effect of molecular association, of the nature of the solvent, and of temperature upon rotatory power, effects which are of considerable importance in the case of non-electrolytes, the authors have resolved a number of optically active nitrogen compounds, and have examined the rotatory power of salts of these in dilute aqueous solution. The rotatory powers of the ions, so deduced, may be regarded as constants independent of external conditions except temperature, and the validity of Guye's hypothesis, which assumes that the variation in rotatory power with change in constitution is principally a mass effect, may thus be tested.

The two series of compounds examined were those containing the phenylmethylallylalkylammonium ion, and the phenylmethylbenzylalkylammonium ion respectively, and of each series five members, in which the alkyl group was in turn ethyl, n-propyl, iso-propyl, iso-butyl and iso-amyl, were examined.

The values of $[M]_D$ at 15° for the ions were as follows:

Phenylmethylallyl series.

Ethyl	16°
n-propyl	106°
iso-propyl	103°
iso-butyl	55°
iso-amyl	18°
benzyl	167°

Phenylmethylbenzyl series.

Ethyl	19,4°
n-propyl	299
iso-propyl	398
iso-butyl	323
iso-amyl	287

A maximum of rotatory power occurs in each series with the n- or iso-propyl member.

The application of Guye's hypothesis to the case of nitrogen gives an expression for the rotatory power of the compound in terms of the masses of the substituting groups which does not account for the results in an entirely satisfactory manner.

The crystalline form of d- and i-phenylbenzylmethylisopropylammonium iodides has been studied, and the results are detailed in the paper.

E. W. Lewis.

707. Cohen, J. B. and **Zortman,** I. H. — *„The Relation of Position Isomerism to Optical Activity. V. The Rotation of the Menthyl Esters of the Isomeric Dibromobenzoic Acids."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 47—53, 1906.

A continuation of work previously described (cf. Trans. Chem. Soc., 83, p. 1213, 1903; 85, p. 1262 and 1271, 1904; 87, p. 1190, 1905. This Review 1905, Nos. 271, 272).

The following table contains the molecular rotations $[M]_D^{20°}$ of the someric dibromo-, chlorobromo- and dichloro-benzoic acid esters.

	Dibromo-ester Br : Br	Chlorobromo-ester Cl : Br Br : Cl	Dichloro-ester Cl : Cl
2 : 3	— 173,2°	— 172,5° — 193,5	— 172,9°
2 : 4	— 215,8	— 203,9 — 219,2	— 209,6
2 : 5	— 213,1	— 190,2 — 207,8	— 199,4
2 : 6	— 19,5	— 32,5	— 113,0
3 : 4	— 230,7	— 207,9 — 220,9	— 227,5
3 : 5	— 228,2	— 235,9	— 233,2
Menthyl-Benzoate	— 236,3	—	—

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

708. Lehmann, O. — *„Die Gleichgewichtsform fester und flüssiger Kristalle."* Ann. d. Phys., Bd. 17, p. 728—734, 1905.

Der Verf. hebt hervor, dass die übliche Vorstellung, wonach die Gleichgewichtsform der Kristalle — die Form, bei welcher die Substanz mit ihrer gesättigten Lösung im Gleichgewicht ist — das Produkt zweier

entgegengesetzter Wirkungen sei, der Lösungstension, welche den Kristall zu verkleinern strebt, und des osmotischen Drucks in Verbindung mit der Adsorptionskraft, welche das Wachstum veranlassen, nicht allgemein richtig sein könne, da die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Richtung nicht anzunehmen sei. A. Becker.

709. van Laar, J. J. — *„Über das anomale Verhalten von Löslichkeitskurven, in bezug auf Hydratbildung in der flüssigen Lösung."* ZS. f. physik. Chem., 54, p. 750—758, 1906.

Ein Versuch, den rückläufigen Teil vieler Löslichkeitskurven durch Hydratisierung der Ionen des gelösten Salzes zu erklären.

Dass dieser Hydratbildung zufolge niemals das Rudolphi-van't Hoffsche Gesetz, sondern immer das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz resultiert, wird am Schluss des kurzen Aufsatzes gezeigt. Autoreferat.

710. van Laar, J. J. — *„Die Gleichung einer idealen eutektischen Kurve in einem ternären System und ihre Benutzung zur Berechnung eines eventuellen Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung."* ZS. f. physik. Chem., 55, p. 64—70, 1906.

Es zeigte sich im Anschluss einer Arbeit von Bakhuis Roozeboom und Aten (ZS. f. physik. Chem., 53, p. 449, 1905), dass für Schlüsse bezüglich der Möglichkeit eines Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lösung, genauere Kenntnisse über die Lage der eutektischen Kurve dieser beiden nötig waren.

Daher habe ich die Gleichung dieser Kurve hergeleitet in der Voraussetzung, dass die verschiedenen binären Lösungskurven ideale sind. In Verbindung mit der Gleichung der „Gleichgewichtsfläche" konnte weiter die Frage nach einen eventuellen Schnittpunkt erörtert werden.

Autoreferat.

711. Guye, Ph. A. — *„Untersuchungen über die Theorie der Stickstoffverbrennung."* Chem. Industrie, Bd. 29, p. 85—99, 1906.

In diesem Auszug aus einem bei der Schweizer Naturf.-Vers. in Luzern gehaltenen Vortrag gibt der Verf. eine Zusammenfassung der Theorie der NO_2-Gewinnung aus Luft. Massgebend ist die Reaktion

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$$

und der Verf. zitiert die Zahlen, die von Nernst für das Gleichgewicht und die Geschwindigkeiten dieser Reaktion bestimmt wurden. Es geht daraus hervor, dass man die Verbrennung bei möglichst hoher Temperatur vornehmen muss, um Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und andererseits so rasch als möglich abkühlen muss, um die Gase auf eine Temperatur zu bringen, wo die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion praktisch gleich Null wird. Deshalb verwendet man in der Technik jetzt Vorrichtungen, die erlauben, den Flammenbogen einige tausendmal in der Sekunde zu unterbrechen. Die günstigsten bisher publizierten Resultate ergeben eine Ausbeute von 500 kg HNO_3 pro Kilowattjahr, woraus sich die Kosten des Energieverbrauchs pro 100 kg HNO_3 mit 12 Franks berechnen, während der Marktpreis etwa 45 Franks beträgt.

Das mit der Verbrennung von Luftstickstoff konkurrierende Verfahren der Herstellung von Kalkstickstoff benötigt sehr reinen O-freien Stickstoff, der in einer eben erbauten italienischen Fabrik durch Destillation von flüssiger Luft dargestellt wird. Da aber für den bei dieser Darstellung gleichzeitig gewonnenen O keine Verwendung vorhanden ist, während

andererseits das Verbrennungsverfahren bei Überschuss von Sauerstoff viel bessere Resultate erwarten lässt, so schlägt der Verf. vor, in Zukunft beide Verfahren nebeneinander zu betreiben, wodurch beide rentabler würden. Otto Brill.

712. **van Wyk**, H. J. — „*Untersuchungen über das System: Überchlorsäure und Wasser.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 1—52, 1906.

Eine vorläufige Mitteilung über die vorliegenden Versuche ist bereits früher erschienen (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 32, p. 115).

Reine Überchlorsäure erhält man durch Destillation von $KClO_4$ mit konzentrierter Schwefelsäure bei stark vermindertem Druck.

Das Gleichgewicht fest-flüssig im System Überchlorsäure-Wasser ist recht kompliziert. Ausser den Hydraten mit 1, 2, 2,5 und 3,5 Molen Wasser sind noch zwei Hydrate mit je drei Molen Wasser (α und β) vorhanden und ausserdem treten noch zwei verschiedene Reihen von Mischkristallen auf. Es wurden die Erstarrungspunkte der Mischungen von 100% $HClO_4$ bis 100% H_2O bestimmt und die Bodenkörper soweit wie möglich analysiert. Reine Überchlorsäure erstarrt bei etwa — 112°; etwa ebensohoch liegt der — bei sehr geringem Wassergehalt auftretende eutektische Punkt von $HClO_4$—$HClO_4 \cdot H_2O$. Bis zu einem Wassergehalt der Mischungen von 63,5 Mol.-proz. scheidet sich weiterhin 1-Hydrat beim Erstarren zuerst ab. Die Erstarrungskurve steigt dabei bis zum Schmelzpunkt von $HClO_4 \cdot H_2O$ (50°) bei 50 Mol.-proz. Wasser und sinkt dann bis zum eutektischen Punkt $HClO_4 \cdot H_2O$—$HClO_4 \cdot 2H_2O$ bei 63,5 Mol.-proz. Wasser und — 23,6°. Hierauf steigt sie bis zum Scmelzpunkt von $HClO_4 \cdot 2H_2O$ (— 17,8°) und sinkt dann bis zum eutektischen Punkt $HClO_4 \cdot 2H_2O$—$HClO_4 \cdot 2{,}5H_2O$ bei 71 Mol.-proz. Wasser und ca. — 29° bis — 30°. Von hier an wird das Bild der Erstarrungskurven sehr kompliziert, weil je nach den Versuchsbedingungen — und willkürlich durch Impfen — mehrere verschiedene Hydrate bei derselben Mischung zur Abscheidung kommen können.

Es liegen in dem folgenden Intervall dann die z. T. labilen z. T. stabilen Erstarrungskurven der Hydrate $2H_2O$, $2{,}5H_2O$, $3H_2O\alpha$, $3H_2O\beta$, $3{,}5H_2O$, sowie der Mischkristallreihen I und II mehrfach übereinander, so dass die Beschreibung der Lage der Kurven ohne Figur nicht möglich ist. Deswegen soll nur die Lage der stabilen Erstarrungspunktskurve mitgeteilt werden. Vom eutektischen Punkt $HClO_4 \cdot 2H_2O$—$HClO_4 \cdot 2{,}5H_2O$ (siehe oben) steigt die Schmelzkurve sehr wenig bis zum Schmelzpunkt — 29,8° von $HClO_4 \cdot 2{,}5H_2O$ und fällt dann bis zum eutektischen Punkt

$$HClO_4 \cdot 2{,}5H_2O—HClO_4 \cdot 3H_2O\alpha;$$

letzteres ist nur von 75—76,3 Mol.-proz. Wasser stabil und wird dann durch die Mischkristalle I abgelöst, welche als Bodenkörper bis 82,3 Mol.-proz. Wasser auftreten und deren Maximalschmelzpunkt bei ca. — 34[illegible]4° liegt. Von 82,3 bis 89 Mol.-proz. Wasser sind die Mischkristalle II Bodenkörper, deren Maximalschmelzpunkt bei — 41° liegt. Bei höheren Wassergehalten tritt Eis als Bodenkörper auf. Demnach sind in ihrem ganzen Existenzbereich labil die Hydrate $HClO_4 \cdot 3H_2O\beta$ (Schmelzpunkt — 43,2° [illegible]) und $HClO_4 \cdot 3{,}5H_2O$ (Schmelzpunkt — 41,4°). Über die Methoden, wie die einzelnen Hydrate erhalten und analysiert wurden, sowie über das Verfahren, ihnen die verschiedenen Erstarrungskurven zuzuordnen, vgl. das Original.

…mpf: Gemische von Überchlor-
…bei 203°, wobei Flüssig-
…ichtsprozente $HClO_4$
…ng der koexistieren-
…wöhnlichem Druck be-
…die gleichen Messungen

…der Dampf erst merkliche
…üssigkeit von 61,2° $HClO_4$

…oz. Dampf	Anfangs-siedepunkt
0,9	162,3
6.06	181.2
40,11	198.7
72,4	203

…n Mischungen mit mehr als 72,4% $HClO_4$
… $HClO_4$. Die Siedepunkte (t) bei 18 mm sind

100	94,8	92,0	84.8	79.8	70,5
16,0°	24,8	35	70	92	107

…lorsäurereiche Gemische erleiden auch beim Sieden unter
…ruck leicht Zersetzung und es liegen Andeutungen dafür
…als Gemische von Cl_2O_7 und H_2O zu betrachten sind.
…spezifischen Gewichte der Überchlorsäure-Wassergemische
…bei 20° und 50° bestimmt; bei 20° jedoch nur soweit die Lsgg.
…starrten. Reine $HClO_4$ hat $d^{20°}/_{4°} = 1,7676$, $d^{50°}/_{4°} = 1,7098$; reines
… $\cdot H_2O$ hat $d^{50°}/_{4°} = 1,7756$. Die Kurven der spezifischen Gewichte
…igen ein Maximum in der Nähe von 50 Mol.-proz. $HClO_4$, dem Hydrat
… $ClO_4 \cdot H_2O$ entsprechend.

Die innere Reibung der Überchlorsäure-Wassergemische wurde mit dem bekannten Ostwaldschen Apparat gleichfalls bei 20° und 50° bestimmt, soweit die Mischungen flüssig waren. Während die innere Reibung der reinen Überchlorsäure fast gleich der des Wassers ist, zeigt das 1-Hydrat etwa die Konsistenz der konzentrierten Schwefelsäure. Dementsprechend findet sich auf der Kurve, die die innere Reibung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung darstellt bei 50 Mol.-proz. ein sehr ausgesprochenes Maximum.

Über die innere Zusammensetzung der Überchlorsäure-Wassergemische ist anzunehmen, dass alle beobachteten Hydrate und vielleicht noch andere darin im Gleichgewichte enthalten sind; ihre Mengenverhältnisse sind jedoch aus den bisherigen Versuchen nicht zu bestimmen. Koppel.

713. Milbauer, J. — „*Oxydace vodíku kyselinou sírovou.*" (Die Oxydation des Wasserstoffs durch Schwefelsäure.) Rozpravy České Akademie, **1905**, XXXVI.

Die Reaktion $H_2 + H_2SO_4 = SO_2 + 2\,H_2O$

[illegible] (Warner, Dittmar und Henderson. [illegible] In der vorliegenden Arbeit [illegible] der analytischen und physikalischen [illegible] gründlich getrockneter Wasserstoff in [illegible] bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur [illegible] Mengen schwefliger Säure; die Reaktions- [illegible] genannten Reaktion ist bei dieser Temperatur [illegible] SO_2-Mengen unterhalb der Empfindlich- [illegible] analytischen Reaktionen auf SO_4'' und SO_3'' liegen. [illegible] Laboratoriumsoperationen eignet sich daher das Trocknen [illegible] H_2SO_4 gut.

[illegible] Temperaturen oberhalb 100° entsteht mehr SO_2. Zum Zwecke [illegible] Geschwindigkeitsbestimmung der obigen Reaktion wurden 25 ccm [illegible] in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur erwärmt [illegible] wurde gleichzeitig Wasserstoffgas unter konstantem Druck (aus [illegible] modifizierten Gasometer nach Betti) eine gewisse Zeit durch- [illegible] Die entstehende schweflige Säure wurde in einem abgemessenen [illegible] Jodlösung, die entweichenden Joddämpfe in einer As_2O_3- [illegible] von bekanntem Titer absorbiert. Während der Versuche wurden [illegible] der Druck im Apparate, wie die Temperatur (174°) auf konstanter [illegible] unterhalten. Die oben erwähnte Reaktion ist eine der ersten [illegible]: kleine Mengen des bei der Reaktion entstehenden Wassers ändern, wenn die Konzentration der Schwefelsäure nicht unterhalb 91% sinkt, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Es wurde auch der Einfluss verschiedener Katalysatoren auf die obige Reaktion untersucht. Von zwanzig untersuchten Katalysatoren haben Os, Pd, $HgSO_4$, Pt, $Ce_2(SO_4)_3$ die Reaktion beschleunigt, dagegen saure Sulfate folgender Metalle: K, Na, Ca, Sr u. a. dieselbe verzögert. Mit steigender Menge des angewandten Katalysators steigt der Einfluss bis zu einer gewissen Grenze. Diese Grenze scheint beim $HgSO_4$ der Löslichkeitsgrenze des Sulfats bei derselben Temperatur zu entsprechen. Die Zuflussgeschwindigkeit des H_2-Gases übt gewisse Wirkung auf Reaktionsgeschwindigkeit aus. Mit steigender Temperatur bei konstantem Druck des Wasserstoffgases wächst die Menge des entstehenden SO_2-Gases nach einer Kurve.

Bei Abwesenheit eines Katalysators macht sich die Reduktion der Schwefelsäure mittels Wasserstoffes erst bei 165° C. geltend: in Gegenwart von $HgSO_4$ dagegen entstehen schon bei 25° unter sonst gleichen Versuchsbedingungen [illegible] mg SO_2 während 251 Minuten. Die Arbeit gedenkt der Verf. [illegible]. Autoreferat.

714. Goldschmidt, H. und Bräuer, R. — „*Über Anilidbildung.*“ Chem. Ber., Bd. [illegible]

Die Verf. untersuchten die Bildung von n- und i-Buttersäureanilid bzw. o-Toluid [illegible] einmal ohne Katalysator, das andere Mal mit Pikrinsäure als Katalysator, bei einer Temperatur von 100°. Stets reagiert n-Buttersäure rascher als i-Buttersäure. Die Bildung von o-Toluid erfolgt stets langsamer als die des Anilids.

Die Reaktionen verlaufen, wie H. Goldschmidt und Wachs seinerzeit für Anilidbildung bei anderen Säuren gefunden hatte, ohne Katalysator bimolekular, mit Katalysator monomolekular.

Die Bildung des [illegible] erfolgt wesentlich rascher, so dass die Geschwindigkeit [illegible] nur bei einer Temperatur von 55° und

45° gut verfolgt werden konnte. Ohne Katalysator verläuft die Anilidbildung sonst nach den gleichen Gesetzen wie bei den höheren Homologen der Fettsäurereihe.

Pikrinsäure wirkt hier nur dann als Katalysator, wenn ihre Konzentration nicht unter der der Ameisensäure liegt. R. Kremann.

715. **Goldschmidt,** H. und **Bräuer,** R. — „*Reaktionskinetik der Kohlensäureabspaltung aus Trichloressigsäure in Anilinlösung.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 109—112, 1906.

Trichloressigsäure bildet in Anilinlösung kein Anilid, sondern spaltet einfach Kohlensäure ab nach der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot COOH \rightleftarrows CHCl_3 + CO_2.$$

Dementsprechend verläuft die Reaktion monomolekular. Bemerkenswert ist der abnorm hohe Temperaturkoeffizient (4,47 pro 10°) dieser Reaktion, was in Analogie steht mit dem von Balcom (Inaug.-Diss., Heidelberg 1905) beobachteten hohen Temperaturkoeffizienten der Kohlendioxydabspaltung aus Kampfokarbonsäure.

Gleich wie diese Reaktion nach Balcom durch Salzsäure nicht merklich beschleunigt wird, wird auch die Geschwindigkeit des Zerfalles von Trichloressigsäure durch starke Säuren — die Verf. wählten Pikrinsäure — nicht — oder nur äusserst wenig — beeinflusst. R. Kremann.

716. **Ford,** J. S. and **Guthrie,** J. M. — „*The Influence of Certain Amphoteric Electrolytes on Amylolytic Action.*" Trans. Chem. Soc., vol. 89, p. 76—92, 1906.

The authors summarise as follows the conclusions that may be drawn from the results of the investigation now described:

1. Asparagine and the amino-acids mentioned (glycine and α-alanine) have no specific influence in augmenting the action of amylase: the apparent augmentation of action sometimes obtained by the addition of these amphoteric compounds (or of feeble acids) is due to their neutralising alkaline (or other) impurity in the starch or enzyme solution.
2. Normal amylolytic action takes place in neutral solution. In the plant substance this neutrality is brought about by equilibrium between the basic and acid compounds present.
3. Until the conditions influencing the action of enzymes are more fully established, it is inadvisable to formulate mathematical laws as to the kinetics of enzymic hydrolyses.
4. Purified soluble starch has the properties of an extremely feeble acid; it is capable of yielding negative ions under the influence of strongly positive ones. E. W. Lewis.

717. **Sudborough,** J. J. and **Roberts,** D. J. — „*Esterification Constants of Substituted Acrylic Acids. Part. I.*" Trans. Chem. Soc., 87, p. 1840 to 1854, 1905.

The authors have extended the investigation of the rates of esterification of substituted cinnamic acids (cf. Sudborough and Lloyd, Trans. Chem. Soc., 73, p. 81, 1898) of substituted acetic acids (Trans. Chem. Soc., 75, p. 467, 1899) and of the acid esters of methyl-substituted succinic acids (Trans. Chem. Soc., 85, p. 534, 1904), to the case of substituted acrylic acids. The method employed was the hydrogen chloride catalytic method,

[illegible] The investigation is, however, not yet completed, and [illegible] is reserved.

[illegible] are the values of the esterification constants of the [illegible] together with values for the dissociation constants of the [illegible]

Acid	$E^{15°}_{MeOH}$	K
[illegible]cinnamic	43.20	0.00227 Ostwald
[illegible]	41.63	0.00154 Billitzer
[illegible] hydrogen fumarate	1.79	
[illegible]	1.28	0.00204 Ostwald
[illegible]	0.937	0.00355 "
[illegible] hydrogen maleate	0.859	
β-Furfurylacrylic	0.718	
Phenylpropiolic	0.640	0.59 Ostwald
β-Chlorocrotonic	0.438	0.0144 "
β-Bromoallocinnamic	0.419	
β-Bromocinnamic	0.385	
β-Furfurylalloacrylic	0.379	
β-Chloroallocinnamic	0.371	0.0272 Mulliken
β-Chlorocinnamic	0.355	0.028 "
α-Phenylacrylic (atropic)	0.187	0.0143 Ostwald
β-Chloroisocrotonic	0.172	0.0095 "
α-Chlorocrotonic	0.163	0.072 "
α-Phenylcinnamic	0.126	
α-Chlorocinnamic	0.101	0.097 Mulliken
α-Bromocinnamic	0.075	1.44? Ostwald
α-Chloroallocinnamic	0.028	1.07 Mulliken
α-Bromoallocinnamic	0.00962	0.0095? Ostwald
α-Phenylallocinnamic	0.00288	

E. W. Lewis.

778. Löb, W. — „Zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure." ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 745—752, 1905.

Es galt die Rolle des Chlorophylls bei der Kohlensäureassimilation aufzuklären und einen Weg der künstlichen Assimilation ausfindig zu machen. Die Energiezufuhr geschah durch stille elektrische Entladung, die durch einen eigens konstruierten Elektrisator erzeugt wurde. Einzelheiten der Apparatur und des Versuchsganges müssen im Originale nachgelesen werden.

1. CO_2 und H_2O. Stille elektrische Entladung verursacht Ameisensäurebildung; die Ausbeute ist um so höher, je weitgehender der gleichzeitig auftretende Sauerstoff entfernt wird.
2. CO und H_2O. Es entsteht neben Ameisensäure Formaldehyd; es ist also CO als erstes Reduktionsprodukt feuchter CO_2 anzusehen.
3. CO_2, H_2 und H_2O. Reaktionsprodukte lediglich CO, Formaldehyd und Ameisensäure.
4. CO, H_2 und H_2O. Entgegen der Annahme Berthelots entsteht kein Zucker, sondern bloss Formaldehyd, Ameisensäure, daneben CO_2.

5. CO_2, H_2O und Sauerstoffdepolarisator. Es tritt eine reichlichere Spaltung von CO_2 in CO auf und gleichzeitig eine stärkere Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd. Das Chlorophyll spielt die Rolle eines Depolarisators.
6. Formaldehyddampf mit Wasserdampf gemischt und Ameisensäuredampf mit Wasserdampf gemischt geben als Produkt Methan.
7. Alkohol und Wasser gibt unter Ausschluss von CO_2 keine Spur eines Kohlehydrats, hingegen lässt bei
8. Alkohol, Wasser und CO_2 die Reaktionsflüssigkeit alle Reaktionen des Zuckers erkennen. Mit Phenylhydrazin kristallisiert ein Osazon, das bisher in einer Ausbeute von 0,2 g erhalten wurde.

Die Versuche werden fortgesetzt. E. Abel.

719. **Porges**, Otto. — „*Über die Beziehungen zwischen Bakterienagglutination und Ausflockungserscheinungen der Kolloide.*" Centralbl. f. Bakt., I. Abt., Bd. XL, H. 1, p. 133—150. 1905.

Der Suspensionszustand der Bakterien ist durch ihr Eiweiss bedingt, das die übrigen der Menge nach zurücktretenden Bestandteile in Schwebe erhält, und deshalb ist es gestattet, eine Bakterienaufschwemmung mit einer Eiweisssuspension in Parallele zu setzen und die Ausflockung der Bakterien mit der der Eiweisskörper zu vergleichen. Die Versuche über die Ausflockbarkeit der verschiedenen Bakterien sprechen dafür, dass die Agglutinabilität der Bakterien von der Menge der von ihnen produzierten Proteïne abhängig ist. Die Agglutination zeigt in gewisser Hinsicht Ähnlichkeit mit der Einwirkung von Leichtmetallsalzen auf die Bakterien, in anderer Hinsicht mit der der Schwermetallsalze und Kolloide.

Die Ausflockung der Agglutininbakterien durch Salze hängt nur von der Konzentration, nicht aber von der absoluten Menge der Salzlösung ab, ist also durch Verdünnen rückgängig zu machen. Für die Mengenverhältnisse zwischen Bakterien, Agglutinin und Salzen findet Verf. die allgemeine Regel, dass mit steigender Menge des zugesetzten Agglutinins die zur Agglutination erforderliche Salzmenge abnimmt. Bei der Salzfällung der mit Agglutinin beladenen Bakterien ist die Wertigkeit des Kations für das Ausflockungsvermögen der Salze von ausschlaggebender Bedeutung. Der Wesensvorgang bei der Aussalzung der Eiweisskörper und bei der Salzfällung der Agglutininbakterien ist ein differenter, trotzdem die bei beiden Erscheinungen zu beobachtende Reversibilität der Ausflockung Analogien erkennen lässt. Das Agglutinin ist als ein kolloidales Fällungmittel für die Bakterien anzusehen, da sich zeigen lässt, dass die Wirkungsweise des Agglutinins mit der eines fällenden Kolloids vollständig zu identifizieren ist.

Elektrolyte können eine durch Kolloide verursachte Ausflockung verstärken, oder überhaupt erst in Erscheinung treten lassen. Auch können sowohl Salz wie kolloidales Fällungsmittel allein den Ausflockungsvorgang herbeiführen. Trotzdem darf man ihr Zusammenwirken aber nicht als einfache Summe ihrer Einzeleffekte auffassen.

Verf. hält den allgemeinen Satz für berechtigt, dass Präzipitation (Fällung) eines Bakterienbestandteiles die Ursache der Bakterienausflockung ist. Demnach sind weitere Untersuchungen über die Agglutinationsreaktion gleichbedeutend mit der Erforschung der Ausflockungserscheinungen, speziell der Eiweisskörper.

Serotherapeut. Inst., Wien. H. Aron.

Thermochemie.

720. Fredey, L. — *„Sur la signification exacte du principe de Carnot."* C. R., t. 142, p. 513—515, 1906.

Nous ne pouvons que renvoyer au Mémoire original pour cette Note qui ne se préte pas à un Résumé. C. Marie.

721. Boltzmann, A. — *„Bemerkungen zu Hrn. S. Valentiners Abhandlung: ‚Über den maximalen Wirkungsgrad umkehrbarer Kreisprozesse."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 642—644, 1905.

Wie wir früher mitgeteilt haben, hat Valentiner den bekannten Satz, dass ein beliebiger umkehrbarer Kreisprozess einen Wirkungsgrad besitzt, der höchstens dem beim Carnotschen Kreisprozess sich ergebenden gleich ist, ohne Bezugnahme auf den zweiten Hauptsatz der Wärmelehre abzuleiten versucht. Verf. weist in vorliegender Bemerkung nach, dass die Methode des Hrn. Valentiner aber stillschweigend auf dem zweiten Hauptsatz basiert. Ebenso ist die Angabe, dass es eine ganze Gruppe von umkehrbaren Kreisprozessen gebe, die dasselbe leisten, wie der Carnotsche, nur scheinbar etwas Neues, da man durch kontinuierliche Transformation eines beliebigen Kreisprozesses in einen zwischen denselben Temperaturgrenzen arbeitenden Carnotschen seinen Wirkungsgrad jedesmal kontinuierlich bis zu dem des Carnotschen steigern kann. A. Becker.

722. Brown, J. C. — *„The Critical Temperature and Value of $\frac{ML}{\Theta}$ of some Carbon Compounds."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 311—315, 1906.

The critical temperatures of a number of substances dealt with in two former papers on the determination of latent heat (Trans. Chem. Soc., 83, p. 991, 1903; 87, p. 269, 1905: cf. This Review, 1905, No. 1010), have been determined by the author, and with the aid of this constant the value $\frac{ML}{\Theta}$ has been calculated for each substance.

To determine the critical temperatures, the substance was introduced into a thick-walled glass tube, which was then sealed and heated in a three-chambered air-bath provided with mica windows, and the temperatures noted at which the meniscus disappeared and striations appeared in the vapour, and at which the meniscus reappeared on cooling.

The following tables contain values for ϑ, L and $\frac{ML}{\Theta}$ for the various compounds examined.

Alcohols.

B. P.		ϑ	L	$\frac{ML}{\Theta}$
82,85°	iso-Propyl	243,47	161,1	18,71
108,1	iso-Butyl	277,63	138,4	18,59
100,0	sec.-Butyl	265,19	136,2	18,72
130,1	iso-Amyl (active)	309,77	124,7	18,83
101,8	tert.-Amyl	271,77	115,65	18,68
176,0	n-Heptyl	365,3	105,0	19,08
195,0	n-Octyl	385,46	97,46	19,24
179,5	sec.-Octyl	364,12	94,48	19,27

Acids.

	ϑ	L	ML (ω)
	Decomposes below critical temperature		
	321,5 (Pawlewski)	97.05	9.78
	30,9 „	128,93	15,55
	75	113.96	15.9
		111,5	16,1
		103,1	16,13
		101,03	16,26

…rs.

	ϑ	L	ML (ω)
…rate	314,87	67.84	15,00
…acetate	326,18	69,00	14,97
…so-valerate	335,93	64,37	15,22
…ayl iso-butyrate	328,74	63,4	15,17
…Butyl butyrate	338,25	64,59	15,21
iso-Amyl propionate	338,24	65,31	15,38
iso-Butyl isovalerate	348,25	60,41	15,36
…iso-Amyl butyrate	345,68	61,79	15,78
…7,0 C_{10} Ethyl caprylate	385,56	60,46	15,79
225,0 C_{11} Ethyl nonylate	400,81	58,08	16,03

Aromatic Hydrocarbons.

B. P.		ϑ	L	ML (ω)
144,0	o-Xylene	362,95	82,47	13,74
139,0	m-Xylene	349,0	81,34	13,86
138,5	p-Xylene	348,5	80,98	13,81
165,4	Mesitylene	370,5	74,42	13,87
177,0	Cymene	385,15	67,64	13,77

E. W. Lewis.

723. Landrieu, Ph. — „*Thermochimie des hydrazones et des osazones des dicétones et des sucres réducteurs.*" C. R., t. 142, p. 580—582, 1906.

Biacetyle hydrazone.

Chaleur de combustion . . . . . . + 1356,9
„ formation . . . . . . + 0,1
Biacetyle + phenylhydr. = biac. hydrazone + H_2O + 196.

Biacetyle osazone.

Chaleur de combustion 2219
„ formation . . . . . . — 90,1
Biacetyle hydraz. + phénylhydr. = biacet. osazone + H_2O + 8,8.

Benzile hydrazone.

Chaleur de combustion 2491,6
„ formation . . . . . . — 53,6
Benzile + phénylhydr. = benzile hydrazone + H_2O + 13,6.

Benzile osazone.

Chaleur de combustion 3356
„ formation . . . . . . — 146
Benzyle hydr. + phénylhydr. = benzile osazone + H_2O + 7,6.

Benzoïne hydrazone.

Chaleur de combustion 189,3

„ formation . . . . . . — 90

Benzoïne + phénylhydr. = benzoïne hydraz. + H_2O + 15,2.

Glyoxalosazone.

Chaleur de combustion 1893

„ formation . . . . . . — 90

Glyoxal + 2 phenylhydr. = glyoxalosazone + 2 H_2O + 25.

Sucres: 1. Hydrazones.

	Chaleur de combustion	Chaleur de formation	Quantité de chaleur dégagée par la réaction sucre + phenylhydrazine = hydrazone + H_2O
Arabinose hydrazone	1421	168	+ 18,6
Glucose „	1540	212,6	+ 10
Galactose „	1536	216,6	+ 6,7
Lévulose „	1544	208,6	+ 4,7
Mannose „	1538	214,6	+ 12
Maltose „	2215	448,4	+ 10,3
Lactose „	2211,5	451,9	+ 14,5

2. Osazones.

	Chaleur de combustion	Chaleur de formation	Quantité de chaleur dégagée par la réaction sucre + 2 Phenylhydrazine = Osazone + 2 H_2O
Arabinose osazone . .	2220	73,1	13,7
Xylose „ . .	2228	65,1	9,3
Glucose „ . .	2353	103,4	+ 1,2
Lévulose „ . .	id.	id.	+ 0,5
Mannose „ . .	id.	id.	+ 1,2
Galactose „ . .	2354	202,4	— 7,5
Maltose „ . .	3036	331,2	— 6,9
Lactose „ . .	3039	328,2	— 9,2

C. Marie.

724. Thomas, V. — „*Sur les combinaisons halogénées du Thallium.*“ C. R., t. 142, p. 838—840, 1906.

$TlCl$ sol. + Cl_2 gaz. = $TlCl_3$ sol. . . . . . . + 22,2 cal.

$TlCl_3$ sol. + 4 H_2O liq. = $TlCl_3$, 4 H_2O sol. . . + 10,3 cal.

Tl + Br_3 liq. + 4 H_2O = $TlBr_3$, 4 H_2O sol. . + 59,0 cal.

$TlBr_3$, 4 H_2O sol. + nH_2O = $TlBr_3$ diss. . . . + 2,2 cal.

Chlorobromures.

2($TlCl_3$, 4 H_2O) sol. + ($TlBr_3$, 4 H_2O) sol. = 3($TlCl_2Br$, 4 H_2O) sol. + (0,6 × 3 cal.),

$2(TlBr_3, 4\,H_2O)$ sol. + $(TlCl_3, 4\,H_2O)$ sol. = $3(TlClBr_2, 4\,H_2O)$ sol. + (0,7 × 3 cal.).

On a par suite la série:

$Tl + Cl_3$ gaz. + $4\,H_2O$ liq. = $TlCl_3, 4\,H_2O$ sol. . . . . + 91,3 cal.
$Tl + Cl_2$ gaz. + Br liq. + $4\,H_2O$ liq. = $TlCl_2Br, 4\,H_2O$ sol. . . + 80,7 cal.
Tl + Cl gaz. + Br_2 liq. + $4\,H_2O$ liq. = $TlClBr_2, 4\,H_2O$ sol. . . + 70,0 cal.
$Tl + Br_3$ liq. + $4\,H_2O$ liq. = $TlBr_3, 4\,H_2O$ sol. . . . . + 59,0 cal.

Le remplacement successif des atomes de brome par les atomes de chlore dégage sensiblement la même quantité de chaleur (10,6 — 10,7 et 11,0 cal.). C. Marie.

Elektrochemie.

725. **Nordmann,** C. — „*Sur les forces électromotrices de contact entre métaux et liquides et sur un perfectionnement de l'ionographe.*" C. R., t. 142, p. 626—628, 1902.

Quand on relie à un électromètre suffisamment sensible un récipient métallique isolé, et d'ou s'écoule goutte à goutte par un ajutage de verre, un liquide conducteur (SO_4Mg par exemple) on observe une déviation de l'aiguille correspondant à une faible fraction de volt et constante tant que dure l'écoulement.

Cette force électromotrice est due à la force électromotrice de contact entre le métal du récipient et le liquide.

L'auteur applique cette remarque a l'ionographe à écoulement liquide. On trouvera le dessin de l'appareil au mémoire. C. Marie.

726. **Szarvassi,** Arthur. — „*Über elektromotorische Kräfte und die reversibelen Wärmetönungen des elektrischen Stromkreises.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 17, p. 248—284, 1905.

Die Arbeit enthält eine ausführliche theoretische Diskussion der auf dem überschriebenen Gebiete vorhandenen Theorien von W. Thomson, F. Kohlrauch, Nernst, Hittorf, Helmholtz u. a., deren Inhalt im Auszuge nicht wiederzugeben ist. W. Kösters.

727. **Baur,** E. — „*Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 936—938, 1905.

Die Annahme spezifischer Teilungskoeffizienten bei Ionen ist nicht unbedingt nötig. Würden sich die Ionen so verteilen, wie es die elektrischen Kräfte ihrer Ladungen verlangen, so würde beim Verteilungsgleichgewicht keine Potentialdifferenz an der Grenzfläche der Lösungsmittel auftreten. Die Forderung gleichen Potentials ist dann erfüllt, wenn sich die Dielektrizitätskonstanten wie die dritten Wurzeln aus den Ionenkonzentrationen verhalten. Diese Beziehung gilt nicht nur für reine Anionen-, bzw. Kationenlösungen, sondern auch für Salzlösungen. Im Falle völlig mischbarer Flüssigkeiten können mit gewissem Vorbehalt, der sich auf die Möglichkeit einer Verbindung zwischen Lösungsmittel und Ionen erstreckt, an Stelle der Teilungskoeffizienten die Löslichkeiten der Elektrolyte in den reinen Lösungsmitteln treten. Aus den Löslichkeiten und den Dissoziationskonstanten berechnet Verf. mangels vorhandener besserer Daten die Ionenkonzentrationen von Orthonitrobenzoësäure in Wasser und Äthylalkohol, von Trichloressigsäure in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol, von Salizylsäure in Wasser und Wasser-Alkoholgemischen und findet in einzelnen

Fällen eine erträgliche Übereinstimmung mit der angenommenen Beziehung, deren nähere experimentelle Prüfung als nicht aussichtslos erscheinen dürfte. Für die Verteilung zwischen Wasser und Vakuum gilt indessen diese Beziehung jedenfalls nicht. E. Abel.

728. **Mc Bain**, J. W. — *„Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 961—963, 1905.

Es existieren drei Methoden zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen, von denen eine von Burgess und Chapman (Journ. Chem. Soc., 85 (1904), 1305), die beiden anderen vom Verf. herrühren. Eine der beiden letzten wird in vorliegender Arbeit näher beschrieben. Die Überführung eines jeden Ions ist gleich seiner Konzentration mal seiner Wanderungsgeschwindigkeit. Sind z. B. 4 Ionen in Lösung, wie dies etwa in einer Kalium-Kadmiumjodidlösung der Fall ist, so gibt dies 8 Unbekannte, 4 die Konzentrationen, 4 die Wanderungsgeschwindigkeiten betreffend. Nun lassen sich zunächst 7 Gleichungen zwischen diesen beiden Wertegruppen aufstellen; die notwendige 8. Gleichung folgt unter Zuhilfenahme einer Ionenkonzentrationsbestimmung, z. B. durch Messung der elektromotorischen Kraft. Durch eine kleine Umrechnung und Erweiterung lassen sich übrigens auch von vornherein die notwendigen Gleichungen entwickeln.

Wenn unter sämtlichen Ionen einer Lösung n analytische Bestandteile sich befinden, so ist die Bestimmung der Überführungszahlen von n—1 von diesen ausreichend, um die Überführung der n^{ten} unmittelbar zu erhalten. Es liegt also hier ein Nachweis vor, ob unvermutete Ionenbestandteile vorhanden sind. Überführungsbestimmungen, bei denen man durch Überführung eines hinzugefügten Nichtelektrolyten auf die Tatsache einer Hydratation der Ionen schliesst, könnten ebensogut durch die Annahme einer Verbindung des Nichtelektrolyten mit dem entsprechenden Ion erklärt werden. E. Abel.

729. **Levi**, M. G. und **Voghera**, M. — *„Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti.“* (Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite. II. Mitteilung.) Rend. R. Acc. Lincei, 15, Serie Va, I. Sem., H. 6 u. 7, p. 322—328 u. 363—369, 1906.

Die Verff. haben ihre früheren Versuche (Rend. Acc. Lincei, Bd. 14, p. 433, 1905 und Phys.-chem. C., III, No. 149) über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite fortgesetzt. Die Möglichkeit einer Tetrationatbildung während der Elektrolyse ist nach weiteren Versuchen und Betrachtungen ausgeschlossen.

Es wird der Einfluss verschiedener Anoden, der Sulfidkonzentration und der Alkalinität der anodischen Flüssigkeit untersucht. Die beste Hyposulfitausbeute erhält man mit platinierten Platinanoden bei höherer Sulfitkonzentration und bei der geringsten Alkalinität der anodischen Lösung. Die Gegenwart des Alkali in dem Anodenraum begünstigt die Bildung von Sulfid.

Wird als kathodische Flüssigkeit Polysulfid — statt Sulfidlösung — gebraucht, so entstehen wegen der Wanderung eines komplexen Schwefelions grössere Mengen Hyposulfits: Es wird nochmals bestätigt, dass die kleinere anodische Stromdichte die Ausbeute begünstigt. Potentialmessungen an der Anode haben zu keinem sicheren Schluss geführt.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ. Autor (M. G. Levi).

730. Löb, W. — *„Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittelst des elektrischen Stromes. IV. Mitteilung.*: **Joist**, M. und **Löb**, W. — *Das Verhalten des Perchloräthylens, Azetylchlorids, der Trichloressigsäure und des Bromoforms.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 938—944, 1905.

Die Versuchsresultate lassen sich, wie folgt, zusammenfassen: Perchloräthylen, Azetylchlorid und Bromoform zeigen im wesentlichen ein übereinstimmendes, für die pyrogenen Reaktionen charakteristisches Zersetzungsbild. Die mit der Temperatursteigerung verbundene Valenzabnahme des Kohlenstoffs führt zu Dissoziationen, durch welche Azetylen- bzw. Methylenderivate entstehen, die sich weiter polymerisieren. So bildet sich aus dem Perchloräthylen das Perchlorbenzol, aus dem Bromoform das Perbromäthylen, aus dem Azetylchlorid das Äthylen, d. h. es entstehen ungesättigte Verbindungen aus ursprünglich gesättigten, oder wenn man wie bei dem Perchloräthylen von einer ungesättigten Substanz ausgeht, so resultiert eine in bezug auf diese noch weniger gesättigte, wie das Perchlorbenzol, das als Polymerisationsprodukt des Dichlorazetylens aufgefasst wird.

Das pyrogene Verhalten der Trichloressigsäure lässt sich keinem einfachen Schema unterordnen; es findet eine vollkommene Zertrümmerung des Moleküls in Salzsäure, Chlor, Kohlenoxyd und Kohlensäure statt.

E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

731. Hartley, W. N. — *„Observations on Chemical Structure and those Physical Properties on which the Theory of Colour is based.“* Trans. Chem. Soc., 87, p. 1822—1831, 1905.

A consideration of various contributions to the theory of colour with a view to harmonising them. The paper is not suitable for abstraction.

E. W. Lewis.

732. Marc, R. — *„Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur. II. Mitteilung. Die allotropen Formen des Selens.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 393—426, 1906.

Um festzustellen, ob zwei leitende (metallische) Modifikationen des Selens existieren, und ob auf eine Umwandlung der einen in die andere der Photoeffekt zurückzuführen sei, wurde sorgfältig gereinigtes Selen in Pastillenform gepresst und die Leitfähigkeiten dieser Pastillen zwischen Graphitelektroden in einem Temperaturgebiet von 20° bis zum Schmelzpunkt (217°) gemessen. Es zeigte sich, dass die zunächst beim Kristallisieren entstehende Form des Selens schlecht leitend ist und einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzt. (Bei sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit sowohl bei der Reinigung als auch bei dem Kristallisieren des Selens und während der Messungen, leitet, wie neuere Versuche gezeigt haben, diese Form überhaupt nicht. Die Leitfähigkeit ist auf geringe Mengen seleniger Säure zurückzuführen.) Diese Form — in der Abhandlung als A bezeichnet — ist instabil und wandelt sich in der Gegend von 170—200° mit messbarer Geschwindigkeit unter Wärmeabgabe und unter bedeutender Zunahme der Leitfähigkeit in eine zweite Form um, die einen sehr stark negativen (metallischen) Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit hat. Diese Form (in der Abhandlung B genannt) ist nun aber gleichfalls unbeständig und wandelt sich langsam bei ruhigem Stehen, rasch beim Pulvern unter Leit-

fähigkeitsabnahme um. Stabil ist in dem ganzen Temperaturgebiet nur ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen (oder zwischen der Form B und einer dritten noch unbekannten Form), welches sich mit der Temperatur zugunsten der besser leitenden Form verschiebt.

In dem Intervall 160—210° konnte dieses Gleichgewicht von beiden Seiten her erreicht werden, bei tieferen Temperaturen erfolgte die Einstellung zu langsam. Es waren jedoch Anzeichen vorhanden, dass durch gewisse Katalysatoren sich die Gleichgewichtseinstellung würde beschleunigen lassen.

Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve einer zum Teil ins Gleichgewicht übergegangenen Form beim Erwärmen und ihrer auffallenden Ähnlichkeit mit der Erwärmungskurve der Metallselenide wurde geschlossen, dass es sich bei der Gleichgewichtsbildung möglicherweise um ein Selenselenid handele.

Zum Schluss wurde noch der Beweis geliefert, dass entgegen den Angaben früherer Autoren das Selen, wenn es rein ist, bei 140° vollständig kristallisiert.

Die beiden Formen A und B zeigen auch äusserlich deutliche Unterschiede. B ist dehnbarer ihr Aussehen und Farbe metallischer als die der Form A. Bei der Umwandlung erfahren die Pastillen eine wesentliche Schwindung. Autoreferat.

733. **Walter**, B. und **Pohl**, R. — *„Über das Eigenlicht des Radiumbromids."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 406—409, 1905.

Sir William und Lady Huggins haben nachgewiesen, dass das Spektrum des Eigenlichts des Radiumbromids nahezu völlig mit dem Bandenspektrum des Stickstoffs übereinstimmt und zwar mit demjenigen des negativen Pols einer Geisslerschen Röhre besser als mit dem positiven Licht derselben. Sie vermuten danach, dass das in Rede stehende Radiumlicht in der Hauptsache durch den Anprall der negativen β-Strahlen gegen die das Radiumpräparat umgebenden Luftteilchen erzeugt wird, und erwarten demgemäss, dass dieses Licht nicht bloss in der unmittelbaren Nachbarschaft des Präparats, sondern auch noch in einiger Entfernung davon auftritt. Da sie dies jedoch nicht experimentell bestätigen konnten, sprechen sie die weitere Vermutung aus, dass jene Strahlen die Stickstoffmoleküle nur in molekularen Distanzen erregen dürften.

Die Verff. weisen demgegenüber nach, dass das Leuchten der Luft in der Umgebung des Radiumsalzes noch in mehreren Zentimetern Abstand von dem Salze erfolgt. Sie exponieren zu diesem Zweck eine geeignet bedeckte photographische Platte 42 Stunden lang derart in der Nähe eines Radiumpräparats, dass bei Abschirmung nahe aller durchdringenden Strahlen durch zwischengeschaltete Bleischirme nur Licht von den über dem Präparat befindlichen Luftschichten wirken kann. Die erhaltenen Schwärzungen sprechen ganz für die Vorstellung von Sir William und Lady Huggins, wenn die letzte Annahme nur molekularer Distanzen fallen gelassen wird. Neben den β-Strahlen dürften allerdings auch die α-Strahlen in Betracht kommen. A. Becker.

734. **Debierne**, A. — *„Sur les phénomènes de phosphorescence."* C. R., t. 142, p. 568—570, 1906.

Si on désigne par P la substance phosphorescente et par R la substance phosphorescente transformée par la radiation excitatrice l'on peut se

faire du phénomène de phosphorescence l'idée suivante. La radiation **excitatrice transforme la substance** P en substance R et la chaleur détruit la **substance R soit en** donnant la substance P de nouveau soit en donnant **une substance R' plus stable.** La lumière de phosphorescence est alors **considérée non pas** comme une transformation d'ordre physique de la **radiation excitatrice**, mais comme une forme de l'énergie dégagée dans des **transformations des** substances E et R. Les phénomènes de phosphorescence **caractérisent** en résumé des transformations particulières de la **matière** comme les phénomènes de radioactivité caractérisent des transformations d'éléments chimiques. C. Marie.

Chemie.

735. Moissan, H. — „*Sur l'ébullition et la distillation du nickel, du fer, du manganèse, du chrome, du molybdène, du tungstène et de l'uranium.*" C. R., t. 142, p. 425—426. 1906.

Ces expériences continuent celles décrites précédemment (C. R., t. 141, p. 853 et 977, 1905). Leurs résultats peuvent être résumés dans le tableau suivant:

	Poids	Temps (minutes)	Ampères	Volts	Métal distillé
Nickel	150	5	500	110	56
	200	9	500	110	200
Fer	150	5	500	110	14
	825	10	1000	55	150
	800	20	1000	110	400
Manganèse	150	3	500	110	38
	150	5	500	110	80
Chrome	150	5	500	110	38
Molybdène	150	10	700	110	0
	150	20	700	110	56
Tungstène	150	20	800	110	25
Uranium	150	5	500	110	0
	150	5	700	110	15
	200	9	900	110	200

C. Marie.

736. Chrétien et Guinchant. — „*Sulfure d'antimoine et antimoine.*" C. R., t. 142, p. 709—711, 1906.

En fondant un mélange d'antimoine et de sulfure d'antimoine, le **liquide se sépare à** toute température en deux couches: une solution de **sulfure dans l'antimoine** à la partie inférieure et une solution d'antimoine **dans le sulfure à la** partie supérieure. Les auteurs étudient la composition **de cette dernière phase** entre 539° et 1180° température d'ébullition.

Le rapport

$$p = \frac{S_b \text{ additionel}}{\text{masse totale}} \times 100$$

peut se représenter très approximativement en fonction de la température t **par 2 droites** d'inclinaisons très différentes.

$$p = 20{,}33 + \frac{1}{30}(t - 810) \text{ au-dessous de } 810^0.$$

$$p = 20{,}33 + \frac{3}{1000}(t - 810) \text{ au-dessous de } 810^0.$$

Au-dessous de 810° la composition de la phase sulfure est à peu près indépendante de la température; elle contient 22,5 % de soufre et n'atteint jamais la composition du sous-sulfure SbS correspondant à 21,1 %.

Les dissolutions à haute température ne sont pas conductrices à l'état solide quand elles ont été refroidies brusquement; refroidies lentement elles sont au contraire très conductrices par suite du dépôt d'antimoine qui reste emprisonné dans la masse. Les raisons invoquées par Faraday en faveur de l'existence d'un sous-sulfure conducteur SbS ne sont donc pas valables.

Les produits ont été analysés en réduisant le sulfure d'antimoine par l'hydrogène pur: l'antimoine est dosé comme résidu et le soufre à l'état de H_2S au moyen d'une solution d'iode décinormale.

Les auteurs ont enfin mesuré la densité de l'antimoine commercial et de la stibine à l'état fondu:

Antimoine.	
13 °	6,75
698 °	6,55
1156 °	6,45
Stibine.	
13 °	4,63
643 °	3,85
1116 °	3,82

Le sulfure d'antimoine éprouve ainsi au moment de la fusion une dilatation d'environ 17 %. Autoréferé (J. Guinchant).

737. Rosenheim, A. und **Vogelsang**, W. — „*Über einige Salze und Komplexsalze des Wismuts.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 205 bis 216, 1906.

Das Studium der von M. Koss experimentell bearbeiteten Wismuttartrate und Alkaliwismuttartrate ergab die Unrichtigkeit älterer Angaben von Schneider (Pogg., 88, 45), Schwarzenberg (Lieb. Ann., 61, 244) und besonders von Baudran (Ann. chim. phys. [7] 19, [550] 1900).

Aus einer Lösung von Wismutnitrat (schwach salpetersauer) und Weinsäure (3 Mol.) wurde ein in Alkali lösliches durch Wasser zersetzliches Tartratnitrat

$$Bi(C_4H_4O_6)NO_3 5H_2O$$

und aus diesem beim Eintragen in eine konz. Weinsäurelösung eine dem sauren Sulfat

$$Bi(SO_4)HSO_4 2H_2O$$

entsprechende salpetersäurefreie Verbindung

$$Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6 2H_2O$$

isoliert. Dieses saure Tartrat ging in stark alkalischer Lösung in die wismutreiche Verbindung

$$COOK-CHOBiO-CHOBiO-COOBiO 4H_2O$$

über. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens dieses in Wasser leicht und unzersetzt löslichen Salzes ergab nach den Messungen H. Grossmanns die Komplexität desselben. Auf Zusatz von Alkali wurde die starke

Rechtsdrehung vermindert und schliesslich in Linksdrehung übergeführt. Die Existenz eines zweiten Kaliumsalzes

$$K_2BiC_4H_3O_7$$

sowie der unlöslichen Ammoniumverbindung

$$COONH_4—CHO \cdot CHO—COO$$

Bi

lässt die Existenz noch weiterer Salze voraussehen.

Auch die ausführliche optische Untersuchung der gemischten Lösungen von Weinsäure, Wismutnitrat in Glycerin und Wasser gelöst, und Natronlauge ergaben hierfür deutliche Anzeichen.

Besonders bemerkenswert ist die Existenz stark linksdrehender ($\alpha_D = -430$ in Maximo) saurer Lösungen.

Vgl. auch H. Grossmann, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, 55 (1905), 973.

Ferner wurden noch Wismutrhodanid, Wismutoxyrhodanid sowie die tiefroten, durch Wasser leicht zersetzlichen und stark zerfliesslichen Doppelrhodanide $K_3Bi(SCN)_6$, $Na_3Bi(SCN)_6$ und $(NH_4)_3Bi(SCN)_6 5H_2O$ dargestellt. Die Angaben von Vanino und Hauser über das Salz $K_6Bi(SCN)_9$ (ZS. f. anorg. Chem., 28, 219) konnten nicht bestätigt werden.

Wismutacetat wird bequemer als nach Vorschrift von Colonna (Gazz. chim., 35, II, 224 (1905) durch zweistündiges Kochen von 2 Mol. Wismutcarbonat mit 4 Mol. Mannit und 300 g Eisessig am Rückflusskühler erhalten. Weisse durch Wasser zersetzliche Schuppen.

Wissenschaftlich-chem. Institut, Berlin N. H. Grossmann.

738. **Pickard,** R. H. and **Kenyon,** J. — „*Contributions to the Chemistry of Oxygen Compounds. I. The Compounds of Tertiary Phosphine Oxides with Acids and Salts.*“ Trans. Chem. Soc., 89, p. 262—273, 1906.

Salts of the tertiary phosphine oxides with acids, with metallic salts, and with organo-magnesium iodides have been prepared. The constitution of these compounds is best explained by Werner's theory of oxonium compounds (Annalen, 333, p. 296, 1902). The tertiary phosphine oxides, R_3PO, are very weak bases, their aqueous solutions not affecting the birotation of dextrose, and their salts with acids being hydrolysed to a large extent by water. E. W. Lewis.

739. **Colson,** A. — „*Sur la constitution des sulfates chromiques.*“ C. R., t. 142, p. 402—404, 1906.

L'étude dilatométrique, cryoscopique et calorimétrique des solutions de sulfate chromique montre l'existence d'un sulfate tri-dissimulé auquel en peut attribuer la formule $Cr_2(SO_4)_3$. Les trois SO_4 sont dissimulés dans cette molécule qui se modifie d'ailleurs rapidement même à 0°; on constate que l'acide dissimulé disparaît en proportion de l'eau de constitution qui se fixe sur le sel. Si on attribue à ce sulfate la formule précédente,

le sulfate vert devient $Cr_2(SO_4)_3H_2O$,
le sulfate bleu turquoise $Cr_2(SO_4)_3(H_2O)_2$ et
le sulfate violet $Cr_2(SO_4)_3(H_2O)_3$. C. Marie.

740. **Smith,** N. — „*The Slow Combustion of Carbon Disulphide.*“ Trans. Chem. Soc. vol. 87, p. 142—145, 1906.

The reddish brown substance deposited on the sides of the tube during the slow combustion of (moist) carbon disulphide and oxygen, consists chiefly of a compound $C_{16}H_6O_4S_8$, together with small quantities of another acid substance or substances containing less carbon and more sulphur, and also very small quantities of free carbon and sulphur.

E. W. Lewis.

Bücherbesprechungen.

741. **Ostwald,** Wilhelm. — „*Die chemische Reichsanstalt.*" 28 S., Leipzig, Akad. Verlagsges., 1906. Pr. 1 Mk.

Am 21. Februar hat in Berlin eine von etwa 150 Führern und Vertretern der chemischen Wissenschaft und Technik besuchte Versammlung stattgefunden, welche einstimmig ihre Vorsitzenden beauftragt hat, beim Reichskanzler und dem Bundesrat die erforderlichen Schritte zu tun, um die Gründung einer „chemischen Reichsanstalt" in die Wege zu leiten.

In dieser Broschüre hebt Ostwald nun mit warmen Worten die Nützlichkeit, ja Notwendigkeit der Schaffung einer chemischen Reichsanstalt hervor, erörtert ihre Organisation und schildert eingehender die Aufgaben, welche derselben zufallen sollen.

Rudolphi.

742. **Armagnat,** H. — „*La Bobine d'induction.*" 1 Vol. in 8° de 223 p., cartonné. Gauthier-Villars, Editeur, Paris, 1905.

Dans cet ouvrage Mr. Armagnat, chef du bureau des mesures électriques des ateliers Carpentier, donne la Théorie et décrit les principaux modèles de bobine d'induction employés dans la pratique aussi bien dans la pratique industrielle (inflammation des moteurs) que dans la pratique de laboratoire.

Les interrupteurs électrolytiques tiennent bien entendu dans cet ouvrage une place importante et leur théorie interessera particulièrement l'électrochimiste.

Ce livre, très clair dans ses parties théoriques est complèté par une bibliographie des principaux travaux publiés sur la bobine d'induction depuis son apparition. Il s'adresse à tous ceux qui emploient dans un but scientifique ou industriel la bobine de Ruhmkorff et sont curieux de connaître sa théorie et l'histoire de son dévéloppement.

C. Marie.

743. **Chanoz,** A. M. — „*Recherches expérimentales sur les contacts liquides. Mémoire extrait des Annales de l'université de Lyon.*" 1 Brochure de 95 p. Prix 5 Fr. Gauthier-Villars, Editeur, Paris, 1906.

Cette brochure représente l'ensemble des recherches effectuées par l'auteur sur les forces électromotrices qui se développent au contact des liquides (eau et solutions salines diverses) quand on fait écouler la solution dans l'eau.

Dans une deuxième partie l'auteur donne le résultat de ces mesures dans le cas ou on complique le phénomène par l'emploi de membranes diverses.

Ces travaux ont déjà paru dans les Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, t. 140, p. 1024, t. 141, p. 184, 243, 759 et 881 et ont été analysés au Physik. chem. Centralbl., 1905, p. 453; 1906, p. 22, 84, 175.

C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. Juni 1906. No. 12.

Physik.

744. Becquerel, H. — *„L'analyse du rayonnement des corps radioactifs."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 80—103.

Der Vortrag gibt eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die verschiedenartigen, von den radiferen Substanzen ausgesendeten Strahlen. Werner Mecklenburg.

745. Engler, C. und **Sieveking,** H. — *„Nouvel appareil pour la détermination de la radioactivité des sources thermales."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 201—208, deutsch in der Physikal. ZS., Bd. VI, p. 700 bis 703.

„Das neue Verfahren zur Messung der Aktivität einer radioaktiven Substanz besteht darin, dass man in einem geschlossenen Gefäss aus Messing bekannte Mengen Wasser und Gas heftig schüttelt, um sie in innige Berührung miteinander zu bringen. Es stellt sich dann in kurzer Zeit zwischen den drei Komponenten — Emanation, Gas und Wasser — ein Gleichgewichtszustand her, und es erübrigt nur noch, die Leitfähigkeit des geschüttelten Gases mittelst eines im Innern des Gefässes an einem Metalldraht aufgehängten und mit einem ausserhalb des Apparates befindlichen Elektroskop verbundenen Zerstreuungskörpers zu bestimmen." Die konstruktiven Einzelheiten des neuen „Fontaktoskop" genannten Apparates sind in der Originalpublikation nachzusehen.

Werner Mecklenburg.

746. Blanc, G. A. — *„Sur la nature des éléments radioactifs contenus dans les sédiments des sources thermales d'Echaillon et de Salins-Moutiers (Savoie)."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 71—79, deutsch in der Physikal. ZS., Bd. VI, p. 703—707.

In Ergänzung einer bereits früher publizierten Untersuchung (Phys.-chem. Centralbl., II, No. 574) teilt Verf. mit, dass die von ihm in den im Titel genannten Quellsedimenten entdeckten radioaktiven Bestandteile den aktiven Thorverbindungen zwar sehr ähnelten, aber sehr viel stärker aktiv als diese wären. Er schliesst darum, wie dies ähnlich bereits Elster und Geitel sowie O. Hahn getan haben, dass die Radioaktivität der Thorverbindungen auf der Anwesenheit eines dem Thor zwar nahe verwandten, aber viel stärker aktiven und viel emanationskräftigeren Elementes beruhen. Dies neue Element ist wahrscheinlich kein Umwandlungsprodukt des Thors, da der Verf. in den von ihm untersuchten Quellsedimenten merkliche Mengen von Thor nicht hat finden können. Werner Mecklenburg.

747. Sarasin, Ed. — *„Radioactivité de l'air qui s'échappe des puits qui soufflent."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12. bis 14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 130—132, deutsch in der Physikal. ZS., Bd. VI, p. 708—709.

Die „atmenden Brunnen“ kommen aus einem Kiesbett, das infolge der zwischen den Kieseln vorhandenen Hohlräume gewissermassen eine schwammartige Masse bildet; von der äusseren Atmosphäre ist das Kiesbett und die in diesem enthaltene Luft durch eine kompakte Erdschicht getrennt. Tritt in der Aussenatmosphäre ein Minderdruck ein, so entweicht die in dem Kiesbett enthaltene Luft durch das Wasser der Brunnen und diese Luft hat sich, wie auch zu erwarten war, als stark aktiv erwiesen.

Werner Mecklenburg.

748. **Boltwood,** Bertram B. — *„The Production of Radium from Uranium.“* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905); Physik. Sektion, engl. Teil, p. 69—70.

Sehr sorgfältig gereinigtes Urannitrat, welches keine bemerkbare Menge von Radiumemanation enthielt, zeigte auch nach mehr als einjährigem Stehen in zugeschmolzenem Gefäss keine Radiumemanation.

Werner Mecklenburg.

749. **Boltwood,** Bertram B. — *„On the Ultimate Disintegration Products of the Radio-active Elements.“* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905); Physik. Sektion, engl. Teil, p. 71 bis 76.

Der Verf. schliesst aus seinen Untersuchungen (vgl. auch Phys.-chem. Centralbl. Bd. II, No. 1323), dass zu den letzten Zersetzungsprodukten der radioaktiven Elemente vermutlich auch Blei, Wismuth, Baryum, seltene Erden, Wasserstoff und Argon gehören.

Werner Mecklenburg.

750. **Tommasina,** Th. — *„Radioactivité de la lave de la dernière éruption du Vésuve (1904).“* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 23—24, deutsch in der Physikal. ZS., Bd. VI, p. 707—708.

Die von dem Verf. untersuchten Lavastücke erwiesen sich als radioaktiv. Um mit möglichst wenig Material möglichst grosse Wirkungen im Elster-Geitelschen Zerstreuungsapparat zu erzielen, pulverte der Verf. die Lava, bestreute damit einen aus Karton hergestellten und mit Leim bestrichenen Zylinder und brachte diesen nach dem Trocknen unter die Metallglocke des Apparates.

Werner Mecklenburg.

751. **Muñoz del Castillo,** José. — *„Minerales radioactivos de Motril (Provincia de Granada).“* (Radioaktive Mineralien aus Motril in der Provinz Granada.) An. de la Soc. esp. de Fís. y Quím., Bd. IV, p. 46—48, Madrid, 1906.

Die aus Motril stammenden kupferhaltigen Eisenerze erwiesen sich bei der Untersuchung als radioaktiv.

Werner Mecklenburg.

752. **Muñoz del Castillo,** José. — *„Un cinabrio radioactivo de la Provincia de Granada.“* (Ein radioaktiver Zinnober aus der Provinz Granada.) An. de la Soc. esp. de Fís. y Quím., Bd. IV, p. 58—59, Madrid, 1906.

Der aus der Provinz Granada stammende uranfreie Zinnober ist radioaktiv.

Werner Mecklenburg.

753. **Borgmann,** J. J. — *„Recherches sur les propriétés radioactives de certaines boues médicinales russes.“* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12—14. Sept. 1905): Physik. Sektion, franz. Teil, p. 209—210.

Auszug aus den im Phys.-chem. Centralbl., Bd. III, No. 459 u. 460 referierten Arbeiten. Werner Mecklenburg.

754. Borgmann, J. J. — „*Ionisation de l'air dans un cylindre métallique fermé et radioactivité de quelques métaux.*" Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905); Physik. Sektion, franz. Teil, p. 211—212.

Auszug aus der im Phys.-chem. Centralbl., Bd. III, No. 461 referierten Arbeit. Werner Mecklenburg.

755. Borgmann, J. J. — „*L'électrisation d'un conducteur métallique placé au milieu d'un cylindre en métal rempli d'air et communiquant avec le sol.*" Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905); Physik. Sektion, franz. Teil, p. 213—214.

Werner Mecklenburg.

756. Righi, A. — „*L'augmentation de conductibilité des diélectriques sous l'action des rayons du radium.*" Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 5—11.

Aus den Versuchen des Verfs. geht hervor, dass die Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika (Petroläther, Terpentin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Olivenöl, flüssiges Vaselin) unter dem Einfluss von Radiumstrahlen zunimmt, während die Leitfähigkeit fester Dielektrika (Paraffin, Kolophonium) unter diesen Umständen kaum beeinflusst wird. Werner Mecklenburg.

757. Bode, G. — „*Über Messungen des Kathodengefälles und des Potentialgradienten in Sauerstoff und den Halogenen Chlor, Brom und Jod.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 618—619, 1905.

Das Kathodengefälle in Sauerstoff an Platin ist schon 1898 von J. W. Capstick zu 369 Volt bestimmt worden. Da es denkbar wäre, dass dieser Wert durch event. entstehendes Ozon beeinträchtigt sein könnte, hat Verf. neue Messungen bei Temperaturen von 200—300°, die die Existenzmöglichkeit von Ozon ausschliessen, gemacht; es findet sich hierbei indes derselbe Wert wie früher.

Die Resultate der Messungen in den genannten drei Halogenen stimmen nahe überein mit etwa gleichzeitig ausgeführten Untersuchungen von W. Matthies, die wir nach deren Veröffentlichung in den Annalen der Physik bereits besprochen haben (vgl. Physik.-chem. Centrbl. Bd. III, p. 325).

A. Becker.

758. Wind. — „*Sur la diffraction et la longueur d'onde des rayons X.*" Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), p. 40—41.

Der Verf. berichtet über die bereits vor mehreren Jahren von ihm in Gemeinschaft mit Haga angestellten Versuche, die Beugung der Roentgenstrahlen zu beweisen.

Die aus seinen Versuchen berechnete Wellenlänge beträgt ca. 0,1 $\mu\mu$.

Werner Mecklenburg.

759. Ollivier, H. — „*Influence de la compressibilité sur la formation des gouttes.*" C. R., t. 142, p. 836—838, 1906.

La formation des gouttes liquides est influencée par l'élasticité des parois et la compressibilité du liquide; l'auteur donne le principe d'un appareil qui permet de déterminer le coefficient de compressibilité du liquide ou le coefficient d'élasticité de l'enveloppe qui le renferme. Cette note préliminaire sera complétée ultérieurement. C. Marie.

760. Guye, Ch.-Eug. et H. — *„Recherches sur la décharge disruptive dans les gaz aux pressions élevées."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 37 bis 60.

Indem wegen aller Einzelheiten auf die ziemlich umfangreiche Originalarbeit verwiesen sei, sollen hier nur die Resultate der Untersuchung mit den eigenen Worten der Autoren wiedergegeben werden:

„Stellt man sich auf einen rein experimentellen Standpunkt, so lassen sich die Ergebnisse der Arbeit, wie folgt, zusammenfassen:

1. Zwischen 1 und 10 Atmosphären wächst das Explosionspotential linear mit dem Drucke; dies Resultat stimmt mit den von Wolf innerhalb dieser Grenzen ausgeführten Untersuchungen genau überein.
2. Bei höheren Drucken nimmt das Verhältnis zwischen Explosionspotential und Druck allmählich ab; die das Explosionspotential als Funktion des Druckes darstellenden Kurven haben im grossen und ganzen und in roher Annäherung eine parabolische Form, welche bei anderer Gelegenheit diskutiert werden soll.
3. In den Experimenten mit Stickstoff zeigt die Kurve des Explosionspotentials in der Nähe des Maximums der Zusammendrückbarkeit (d. h. wo das Produkt pv ein Minimum hat) ein Maximum. Die Versuche mit Luft zeigen ebenfalls bei einem Druck von 65 m Quecksilber ein leichtes Ansteigen der Kurve.
4. Mit Wasserstoff und Sauerstoff, Gasen, für die das Minimum von pv ausserhalb des Bereiches der Untersuchungen liegt, wurde nichts Ähnliches konstatiert.
5. Die wenigen über die elektrostatische Festigkeit der Kohlensäure CO_2 in der Nähe des kritischen Punktes angestellten Experimente scheinen auf ein Sinken des Explosionspotentials an dem genannten Punkte hinzuweisen; jedoch macht die partielle Zersetzung des Gases beim Durchschlagen des Funkens die Erscheinung komplizierter und die Interpretation schwieriger als bei den anderen Gasen.
6. Die bei Anwesenheit eines Ra-Salzes oder von X-Strahlen ausgeführten Versuche haben kaum andere Resultate ergeben."

Werner Mecklenburg.

Stöchiometrie.

761. van Laar, J. J. — *„Quelques remarques sur l'équation d'état."* Arch. Teyler Haarlem (2), 9, p. 45—58, 1905.

Ausgehend von der van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b},$$

wo b eine beliebige Funktion von v vorausgesetzt wird, wurden die allgemeinen Ausdrücke für RT_c, p_c, v_c und $\mu = \frac{p_c v_c}{RT_c}$ hergeleitet. (Siehe auch Arch. Teyler [2], 7, 1901.) Sodann wurde eine Hilfsgrösse α angenommen, welche durch die Beziehung

$$a = \alpha RT_c v_c$$

bestimmt ist. Es versteht sich, dass diese Grösse α für alle Körper,

welche dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände folgen, den gleichen Wert besitzen wird, weil

$$\varphi RT_c = \frac{a}{b_c},$$

und folglich

$$\alpha = \varphi : \frac{v_c}{b_c},$$

somit eine Konstante ist.

Werden jetzt alle kritischen Grössen in μ und α ausgedrückt, so ergibt sich:

$$b_c' = \left(\frac{db}{dv}\right)_c = 1 - \frac{2\alpha}{(\mu+\alpha)^2}; \quad b_c''v_c = v_c\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c = \frac{2\alpha(3\mu-\alpha)}{(\mu+\alpha)^3};$$

$$\frac{v_c}{b_c} = \frac{\mu+\alpha}{\mu+\alpha-1}.$$

Nun kann leicht hergeleitet werden, dass bei niedrigen Temperaturen, in der Nähe von $^1/_2 T_c$ angenähert die Formel gilt:

$$\log\frac{p_c}{p} = f\left(\frac{T_c}{T} - 1\right),$$

wo der Faktor

$$f = \alpha\frac{v_c}{v_1}$$

ist, wenn v_1 das Flüssigkeitsvolum bezeichnet.

Für das Verhältnis $\frac{v_c}{v_1}$ wird bei $T = {}^1/_2\, T_c$ im Mittel 2,9 gefunden, während f in der Nähe von 6,6 liegt, so dass α in der Nähe von $2^1/_4$ liegen wird. Für den kritischen Koeffizient μ kann 0,275 genommen werden, so dass mit

$$\mu = 0{,}275, \quad \alpha = 2{,}25$$

gefunden wird:

$$b_c' = 0{,}29; \quad b_c''v_c = -0{,}40; \quad \frac{v_c}{b_c} = 1{,}66.$$

Der Wert von b_c' ist in starkem Masse von α abhängig: mit $\alpha = 1{,}75$ findet man $b_c' = 0{,}15$ und mit $\alpha = 2$ wird $b_c' = 0{,}23$ gefunden. Es ist jedoch sehr auffallend, dass für $b_c''v_c$ ein von α fast unabhängiger Wert gefunden wird. Mit $\alpha = 1{,}75$ findet man nl. $-0{,}390$, mit $\alpha = 2$ den Wert $-0{,}399$, mit $\alpha = 2{,}25$ den Wert $-0{,}398$, usw.

Was den Wert von $\frac{v_c}{b_c}$ betrifft, so ist dieser wiederum ziemlich stark von α abhängig. Für $\alpha = 1{,}75$ ist $v_c/b_c = 1{,}98$, für $\alpha = 2$ findet man 1,78, und für $\alpha = 2{,}25$ wird 1,66 gefunden.

Man ersieht also, dass b eine ziemlich komplizierte Funktion von v sein muss, damit $b_c' = 0{,}3$ und $b_c''v_c$ sogar $-0{,}4$ werde, und dass die gewöhnlich angenommenen Funktionen dieser Forderung nicht genügen. Früher (mit b = konstant) wurde $v_c/b_c = 3$ angenommen, später hielt man den Wert 2 für mehr wahrscheinlich, doch aus dem vorhergehenden wird es deutlich, dass für $\frac{v_c}{b_c}$ sehr wahrscheinlich ein noch geringerer Wert angenommen werden muss, nl. ungefähr $1^2/_3$.

Das Obenstehende wurde im April 1905 veröffentlicht. Im (des nämlichen Jahres publizierte van der Waals (V. k. A. v. W. ⁄ dam, 12. Okt. 1905, p. 249 ff.) eine ähnliche Rechnung. Jedoch wur verschiedenen Grössen nicht in μ und α ausgedrückt, aber in μ (oder $\varkappa$ und f. Aber dieser Koeffizient f ist nicht der nämliche f, welchen i benutzte, und in der Beziehung

$$\log p_c/p = f\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)$$

eine Rolle spielt, sondern ist gegeben durch

$$f' = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_c.$$

Nun bestimmt van der Waals $\frac{dp}{dT}$ aus seiner Zustandsgleich der Voraussetzung, dass b keine Funktion von T ist. Wir aber, dass dieses nicht entfernt der Fall ist (siehe u. a. einen von mir in dem V. k. A. v. W. Amsterdam, 8. April 1903), so d von van der Waals hergeleiteten Zahlenwerte für b_c', $b_c''v_c$, $\frac{v_c}{b_c}$, us richtig sein können. Wäre b keine Funktion von T, so werd von van der Waals erhaltenen Formeln natürlich alle identisch ı meinigen, was man sogleich einsieht, wenn man die alsdann gült ziehung

$$\alpha = \mu (f' - 1)$$

einführt.

Dass van der Waals mit $f' = 7$ und $\mu = 0{,}27$ ($= {}^4/_{15}$) s‹ andere Werte findet als von mir mit $f = 6{,}6$, $\mu = 0{,}275$ gefunde ist ein Beweis dafür, dass b auch bei der kritischen Tem eine ziemlich starke Temperaturfunktion ist, und dass es folglich uns ist $\frac{dp}{dT}$ unter Annahme von b = konstant zu bestimmen.

Gerade darum wurde von mir nicht die Grösse f′ ein‹ sondern die Grösse f. Denn bei der Berechnung des genannten Au‹ für $\log \frac{p_c}{p}$ bei niedrigen Temperaturen spielt die Veränderlichk b mit der Temperatur keine Rolle.

Autorefer‹

762. Lord Rayleigh. — „*Über die Kompressibilität von Gasen z‹ einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre Druck.*“ physik. Chem., Bd. 52, p. 705—732, 1905.

Es genügt hier nur eine kurze Zusammenstellung der endg Ergebnisse mitzuteilen, da die Originalabhandlungen anderweitig in en‹ Sprache erschienen sind.

$$B = \frac{p \cdot v \quad {}^1/_2 \text{ Atm.}}{p \cdot v \quad 1 \cdot \text{Atm.}}$$

	B
Wasserstoff	0,99974
Kohlenoxyd	1,00026
Stickstoff	1,00015
Sauerstoff	1,00038
Luft	1,00023
Ammoniak	1,00632

Aus diesen Daten, umgerechnet auf 0 °, lassen sich dann die Molekulargewichte für Kohlenstoff und Stickstoff berechnen.

D'Ans.

Chemische Mechanik.

763. van Laar, J. J. — *„Les courbes de plissement et leur point double chez les mélanges de substances normales, dans le cas que les volumes moléculaires sont inégaux."* Arch. Teyler Haarlem (2), 10, p. 1—26, 1905.

Fortsetzung meiner Untersuchungen über den Verlauf der Faltenpunktskurve (siehe frühere Referate). An erster Stelle wurden die Gleichungen für den Doppelpunkt hergeleitet für den ganz allgemeinen Fall, dass

$$b_2 \lessgtr b_1 \text{ und } a_2 \lessgtr a_1$$

ist. Die Rechnungen werden in diesem Fall leider sehr kompliziert, doch gelang es die betreffenden Ausdrücke zu finden. Sodann wurde zweitens der Verlauf der Faltenpunktskurve für den speziellen Fall

$$\pi = \frac{p_2}{p_1} = 1$$

diskutiert, so dass jetzt zwei Spezialfälle, nl.

$$\pi = \Theta \left(\text{wo } \Theta = \frac{T_2}{T_1}\right), \text{ also } b_2 = b_1,$$

und $\pi = 1$ — durch die alsdann eintretenden beträchtlichen Vereinfachungen in der Rechnung — in ihrem Verhalten vollständig bekannt sind.

Autoreferat.

764. van Laar, J. J. — *„L'expression pour le potentiel moléculaire des composantes d'un mélange binaire normale, dans l'état liquide."* Arch. Teyler Haarlem (2), 10, p. 1—14, 1905.

Es wurde der ganz allgemeine Ausdruck für $\Omega = \int p dv - pv$ und $\frac{\partial \Omega}{\partial x}$ hergeleitet, und daraus der Schluss gezogen, dass in den meisten Fällen für $\omega_1 = \Omega - x \frac{\partial \Omega}{\partial x}$ geschrieben werden kann

$$\Omega_0 - \frac{\alpha x^2}{(1 + r\, x)^2},$$

wo

$$r = \frac{b_2}{b_1} - 1 \text{ und } \alpha = \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1^{\,3}}$$

ist. Nur in dem Fall, wo die kritischen Drucke der beiden Komponenten einander fast gleich sind, wird das Korrektionsglied auch ein von T abhängiges Glied von der Ordnung $\beta T x^2$ enthalten, aber dann sind α und β beide $= 0$, so dass das ganze Korrektionsglied verschwindet.

Autoreferat.

765. van Laar, J. J. — *„Sur l'allure des courbes spinodales et des courbes de plissement."* Arch. Néerl. Haarlem, Nov. 1905, p. 1—41.

Übersetzung der drei genannten Abhandlungen in Ref. No. 763 über den Verlauf der Faltenpunktskurve und über die molekulare Erhöhung der niedrigsten kritischen Temperatur bei binären Gemischen normaler Substanzen.

Autoreferat.

Das Obe... des nämlichen ... dam. 12. Okt. ... „...er den Verlauf der spinodalen und Falten-...n ...mischen normaler Substanzen." V. k. A. ...n. 1906. p. 582—594 (Proc. 25. Jan. 1906.

verschiedenen ... ...Aufsätze über diesen Gegenstand (siehe Ref. und f. ... ...dingung für das Auftreten einer minimalen benutzte, ... hergeleitet. Dieselbe lautet

$$\Theta < \frac{4\pi\sqrt{\pi}}{(3\sqrt{\pi}-1)^2}.$$

eine ...

...ung für das Auftreten eines Maximums in der ...ren Temperaturen, oder bei niedrigeren Tempe-...ssendruck, welcher höher ist als die Dampf-...nten. Man findet jetzt die Bedingung

$$\Theta < \frac{\pi}{2\sqrt{\pi}-1}.$$

...enen Bedingungen brauchen einander nicht einzu-...en ausführlich diskutiert.

... konnodalen Verhältnisse eingehend beschrieben ..., welche in vorhergehenden Aufsätzen festgestellt ... die Dreiphasengleichgewichte (zwei flüssige ...mpfphase) ausführlich erläutert, in Beziehung mit dem ...en Mischbarkeit von zwei Flüssigkeiten.

Autoreferat.

... — „*Über den Verlauf der Schmelzkurven bei Ver-...en in der flüssigen Phase teilweise dissoziiert sind, ...rhältnis der Spaltungsprodukte.*" V. k. A. v. W., März 1906, p. 711—726 (Proc. 22. März 1906, p. 699

...kannte Tatsache, dass in der Schmelzkurve $T = f(x)$ ...i T_0 $(x = 0)$ ein Maximum auftritt, wenn in der flüssigen ... Verbindung A_mB_n gegenwärtig sind und x g-mol. Über-...l. sobald die Verbindung in der flüssigen Phase nur ... dissoziiert ist. Ist gar keine Dissoziation vor-...kommt die Schmelzkurve plötzlich den normalen ab-... Prof. Lorentz hat diese Eigenschaft der Schmelzkurve ...esen (siehe die Untersuchung von Stortenbeker über Chlor-...en in der ZS. f. physik. Chem., 10. p. 194 ff.), und auch ... Waals gab einen Beweis dafür. (Anlässlich einer Bemerkung ...meier [V. k. A. v. W. (4). 5. p. 385, 1897]).

... der Beweis von Lorentz ziemlich verwickelt ist, und derjenige ...er Waals nicht ganz einwandsfrei, so gab ich an erster Stelle ...eren Beweis für die genannte Eigenschaft.

...er berechnete ich den nachfolgenden Grenzausdruck für geringe ...:

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{Q_0}\,\frac{x^2(1+x)}{4\,\alpha_0}.$$

... der Dissoziationsgrad der Verbindung in der flüssigen Phase bei ... Man sieht, dass der Ausdruck für $T_0 - T$ im zweiten Gliede nicht ..., sondern x^2. (Daher die horizontale Tangente.)

Der allgemeine Ausdruck für $\frac{dT}{dx}$ ist:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{RT^2}{Q}\,\frac{1}{1-x}\,\frac{x}{x+2\alpha(1-x)},$$

woraus hervorgeht, dass derselbe nur bei $\alpha = 0$ übergeht in die Formel

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{RT^2}{Q}\,\frac{1}{1-x},$$

was bei $x = 0$ den bekannten Ausdruck

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_0^2}{Q_0}$$

gibt. Aber ist α nicht $= 0$, so bleibt x im Zähler stehen, und es fängt der normale absteigende Verlauf erst an, sobald im Nenner 2α gegen x vernachlässigt werden darf.

Für Q wird gefunden:

$$Q = q + \alpha\,\frac{(2-x)(x+\alpha[1-x])}{x+2\alpha(1-x)}\,\lambda,$$

was bei $x = 0$ übergeht in

$$Q_0 = q + \alpha\lambda,$$

wo λ die Dissoziationswärme ist und q die reine Schmelzwärme der Verbindung.

Weiteres ist in der Originalabhandlung nachzulesen; nur möchte ich noch darauf hinweisen, dass die Schmelztemperatur der Verbindung T_{ab}, falls dieselbe undissoziert (d. h. in der flüssigen Phase) schmelzen konnte, aus T_0 angenähert durch die Formel

$$\frac{1}{T_{ab}} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{q}\log\frac{1+\alpha_0}{1-\alpha_0}$$

berechnet werden kann. Autoreferat.

768. Smits, A. — *„Über die Erscheinungen, welche auftreten, wenn bei binären Gemischen die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 587—601, 1905.

In dieser zweiten Mitteilung (vgl. ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 193, 1905) werden die experimentellen Daten für das binäre System Äther—Antrachinon im kritischen Gebiet des einen Bestandteils (Äther) mitgeteilt.

Sie liefern eine volle Bestätigung der vom Verf. in seiner ersten Mitteilung gegebenen Theorie.

Die Untersuchungen haben ergeben:

1. dass es hier ein Temperaturgebiet gibt zwischen zwei gesättigten Lösungen, in dem nur fluide Phasen allein oder neben festem Antrachinon bestehen können;
2. dass sich die Erscheinungen der retrograden Erstarrung — Kondensation und Löslichkeit — realisieren lassen;
3. dass nur eine Erscheinung auftrat, welche sich nicht voraussehen liess, nämlich die, dass eine Lösung, welche z. B. zwischen 202 und 203° ihre kritische Temperatur erreichte, oberhalb 247° wieder drei Phasen gab. Diese Erscheinung, wie unerwartet auch, liess sich jedoch auf einfache Weise deuten. D'Ans.

769. Vogel, R. — *„Über Gold-Zinklegierungen."* (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorg. Chem. der Universität Göttingen XXI.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 319—332, 1906.

[illegible]

[illegible] sich [illegible] Zn [illegible] Verbindung $AuZn$, [illegible] Zusammensetzung sich auf [illegible] bis bei [illegible] Schmelze von ca. [illegible] Zn die Temperatur auf 438° [illegible] setzt sich die Verbindung $AuZn$ mit der Schmelze [illegible] Mischkristallen mit ca. [illegible] Zn um und bei höheren Zink- [illegible] Schmelze scheiden sich diese Mischkristalle mit immer ab- [illegible] Zinkgehalt ab, bis schliesslich der Schmelzpunkt des Zinks [illegible].

[illegible] dem Verlauf der Schmelzkurve gezogenen Folgerungen [illegible] mikroskopische Untersuchung des Kleingefüges bestätigt [illegible] Tafeln.

[illegible] Eigenschaften der Legierungen (Härte, Bruch, Farbe) sind sehr [illegible] z. T. von denen der Komponenten ganz abweichend. Z. B. [illegible] Gussstahl.

Koppel.

[illegible] Vogel, R. „*Über Gold-Kadmiumlegierungen.*" (Metallographische [illegible] aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität [illegible] XXII.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 333—346, 1906.

In Analogie zu den Gold-Zinklegierungen (vgl. das vorstehende Ref. [illegible] auch das Schmelzdiagramm der Gold-Kadmiumlegierungen [illegible] gearbeitet, da bisher nur einige wenige Angaben über die Verbindungen [illegible] Metalle vorliegen. Es ergab sich die Existenz der Verbindungen [illegible] Cd_3 und $AuCd_3$.

Die Schmelzkurve der Legierungen sinkt von reinem Gold [illegible] geradlinig bis zum ersten eutektischen Punkt bei 623° und [illegible]

*) Alle Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozente.

der Schmelze. Auf diesem Ast scheiden sich Mischkristalle von Gold mit Kadmium (im Maximum 18 $^0/_0$ Cd; Mischkristall b) ab. Bei 18—30 $^0/_0$ Cd in der Schmelze bildet sich ein eutektisches Gemisch der Mischkristalle b mit Au_4Cd_3. Mit dem eutektischen Punkt bei 623^0 fällt der Schmelzpunkt von Au_4Cd_3 ziemlich zusammen und bei grösseren Kadmiumgehalten der Schmelzen (30—51 $^0/_0$ Cd) scheiden sich weiterhin Mischkristalle von Au_4Cd_3 mit Cd aus, die in maximo 51 $^0/_0$ Cd enthalten (gesättigte Mischkristalle c). Aus Schmelzen von 51—63 $^0/_0$ Cd scheiden sich primär Mischkristalle c aus, wobei die Temperatur schliesslich bis 492^0 sinkt; hier liefert dann die restierende Schmelze die Verbindung $AuCd_3$. Wieder fällt der Schmelzpunkt dieser Verbindung ungefähr mit dem eutektischen Punkte 492^0 zusammen. $AuCd_3$ bildet keine Mischkristalle und scheidet sich demnach rein aus allen Schmelzen von 63—86 $^0/_0$ Cd ab; innerhalb dieses Intervalles sinkt die Temperatur von 492^0 auf 303^0; hier liegt der eutektische Punkt $AuCd_3$—Cd, von dem an, bei höheren Kadmiumgehalten der Schmelzen, der Schmelzpunkt der Legierungen bis zu dem des Kadmiums (322^0) ansteigt. Bodenkörper ist auf dem letzten Aste reines Kadmium.

Für den in diesem System zweimal auftretenden Fall, dass der Schmelzpunkt einer chemischen Verbindung sehr nahe mit dem Schnittpunkt zweier Äste der Schmelzkurve zusammenfällt, liegen die drei Möglichkeiten vor, dass

1. der Kurvenschnittpunkt genau der Zusammensetzung der Verbindung entspricht oder, dass er
2. links, und
3. rechts von dem Punkte liegt, der diese Zusammensetzung anzeigt.

Bei den Gold-Kadmiumlegierungen scheint — nach dem Kleingefüge beurteilt — beide Male der Fall 1 vorzuliegen. Es erstarrt dann die nach Abscheidung der Mischkristalle verbleibende Schmelze zur reinen chemischen Verbindung, während in den beiden anderen Fällen entweder die Schmelze mit den Mischkristallen in Reaktion treten würde (verdeckter Schmelzpunkt) oder aber, wie in einem richtigen eutektischen Punkt, zu einem Konglomerat erstarrte (vgl. die Figuren im Original).

Mit den Ergebnissen der thermischen Analyse steht die Untersuchung des Kleingefüges im Einklang (vgl. die Tafel im Original).

Die erwartete weitgehende Analogie zwischen Gold-Zink- und Gold-Kadmiumlegierungen hat sich nicht gezeigt. Koppel.

771. **Petrenko,** G. J. — „*Über Silber-Zinklegierungen.*" (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen, XXIII). ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 347—363, 1906.

Über die Silber-Zinklegierungen liegt eine grössere Anzahl von Untersuchungen nach sehr verschiedenen Methoden vor; trotzdem sind die bestehenden Verbindungen noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Die Aufnahme der Abkühlungskurven bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ergab eine aus mehreren Ästen zusammengesetzte Erstarrungskurve; doch standen die aus der thermischen Analyse zu ziehenden Folgerungen nicht in Einklang mit den Ergebnissen aus der mikroskopischen Untersuchung des Kleingefüges. Daraus war zu schliessen, dass in den bereits erstarrten Legierungen noch Umwandlungen vor sich gehen, und es gelang dann auch, einerseits durch mikroskopische Untersuchung abgeschreckter Legierungen, den Verlauf der Erstarrungskurve mit dem Kleingefüge in

Übereinstimmung zu bringen, und anderseits durch Erhitzen der Legierungen auf bestimmte Temperaturen und Abschrecken den Verlauf der Umwandlungen festzustellen.

Bei Zusatz von Zink zu Silber sinkt der Schmelzpunkt des letzteren (961°) ziemlich proportional der Zinkmenge, wobei sich bis 21,7 °/₀ Zn nur silberreiche Mischkristalle absetzen, die höchstens 21,7 °/₀ Zn enthalten (Mischkristalle b). Aus Schmelzen mit 21,7—28,1 °/₀ Zn kristallisieren zuerst die gesättigten Mischkristalle b und wenn die Temperatur dabei bis auf 710° gesunken ist, so kristallisiert der Rest als Konglomerat dieser Mischkristalle mit der Verbindung Ag_3Zn_2, deren Schmelzpunkt gleichfalls bei 710° liegt; eine Schmelze von 28,1 °/₀ Zn erstarrt demnach völlig zu dieser Verbindung, wie man durch Abschrecken feststellen kann. Bei weiterem Zinkzusatz (bis ca. 38 °/₀ Zn) treten als Bodenkörper wieder Mischkristalle auf und zwar von Ag_3Zn_2 mit β-AgZn (der nächsten Verbindung). Beim langsamen Abkühlen zerfällt Ag_3Zn_2 bei 640° etwa in gesättigte Mischkristalle b und β-AgZn. Dieselbe Umwandlung geht auch in den Mischkristallen Ag_3Zn_2 + AgZn vor sich, ihre Temperatur wird dort jedoch mit zunehmendem Zinkgehalt stark erniedrigt (bis ca. 260°).

Sowohl die gesättigten Mischkristalle b als auch β-AgZn erleiden nun ihrerseits eine Umwandlung nämlich in α-gesättigte Mischkristalle und in α-AgZn (bei 266°), so dass in Legierungen von 21,7—37,7 °/₀ Zn schliesslich ein Gemisch der beiden letzteren Elemente vorhanden ist.

Aus Schmelzen mit ca. 38—47 °/₀ Zn scheiden sich Mischkristalle der Verbindungen β-AgZn und Ag_2Zn_3 ab. Von diesen spalten sich die Zn-reicheren (von 41—47,61 °/₀ Zn) bei 425° in gesättigte Mischkristalle β-AgZn + Ag_2Zn_3 mit 41 °/₀ Zn und freies Ag_2Zn_3, während bei niederen Temperaturen in all diesen Mischkristallen β-AgZn in α-AgZn übergeht.

In dem Konzentrationsintervall von 47—60 °/₀ Zn scheidet sich bei 47 °/₀ Zn zuerst (bei 665°) reines Ag_2Zn_3 aus, sodann folgen Mischkristalle von Ag_2Zn_3 mit Ag_2Zn_5 bis zu einem Maximalgehalt von 52,5 °/₀ Zn (gesättigte Mischkristalle e).

Aus Schmelzen von 52,5—60 °/₀ Zn kristallisieren die gesättigten Mischkristalle e zuerst rein, sodann folgt bei 636° ein Konglomerat dieser mit Ag_2Zn_5. Zu allen Mischkristallen mit mehr als 50 °/₀ Zn tritt bei 515° wieder eine Spaltung ein.

An die Kristallisation von Ag_2Zn_5 aus Schmelzen mit 60 °/₀ Zn schliessen sich bei höheren Zinkgehalten zunächst Mischkristalle von Ag_2Zn_5 mit Zn an, die bis zu 82 °/₀ Zn homogen sind, während von 82—96,5 °/₀ Zink in der Schmelze ein Konglomerat zweier Arten gesättigter Mischkristalle auftritt, dessen Endkristallisationstemperatur bei 430° liegt. Von 96,5—100 °/₀ Zink endlich kristallisieren wieder zinkreiche homogene Mischkristalle mit stetig abnehmendem Gehalt an Silber.

Ausser den Schmelzpunkten wurde auch noch die Härte einiger Legierungen bestimmt. Über die Gründe, die den Verf. zur Annahme der angeführten Verbindungen veranlassten vgl. das Original, dessen Figur auch zum vollständigen Verständnis dieser höchst komplizierten Verhältnisse unentbehrlich ist.

Koppel.

772. **Lossew**, K. — „*Über die Legierungen des Nickels mit Antimon*." (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen XXIV.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 5[illegible] bis 71, 1906.

Es wurden die Erstarrungskurven der Nickel-Antimonlegierungen aufgenommen; hierbei müssen wegen Flüchtigkeit des Antimons aus antimonreichen Schmelzen gewisse Korrekturen angebracht werden, die im Original näher bezeichnet sind.

Nickel bildet mit Antimon die Verbindungen NiSb, Ni_5Sb_2, Ni_4Sb_5, Ni_4Sb, von denen die letztere primär aus Schmelzen nicht entsteht.

Durch Zusatz von Nickel wird der Schmelzpunkt des Antimons (631°) bis zu einem eutektischen Punkt mit 2—3% Ni bei 611° herabgesetzt; sodann steigt bei zunehmendem Nickelgehalt die Schmelzpunktskurve wieder, indem sich zuerst auf einer sehr kurzen Strecke primär Ni_4Sb_5 ausscheidet, dem sehr bald (von ca. 4% Ni an) NiSb folgt; dies bleibt primäres Erstarrungsprodukt bis zu seinem Schmelzpunkt 1158° (32,83% Ni in Schmelze und Verbindung). Wird eine Schmelze, aus der sich NiSb abscheidet, abgekühlt, so verarmt sie an Nickel bis auf 3,3% bei 612°, dann tritt Reaktion zwischen NiSb und Schmelze ein unter Bildung von Ni_4Sb_5 (Formel etwas unsicher), welches von 3,3—32,8% Ni entweder neben Eutektikum Sb—Ni_4Sb_5 oder neben NiSb (falls dessen Umwandlung nicht mehr vollständig erfolgen konnte) herrschendes Strukturelement ist.

Aus Schmelzen von 32,83—47,60% Ni scheiden sich zuerst ungegesättigte Mischkristalle von NiSb mit Ni (in maximo 40% Ni) ab, wobei schliesslich ein eutektischer Punkt bei 1072° (47,6% Ni) erreicht wird, von dem an Ni_5Sb_2 (54,97% Ni) Bodenkörper wird; von 1072° steigt die Temperatur der Kristallisation bis 1170°, dem Schmelzpunkt von Ni_5Sb_2. Im Intervall 40—55% Ni erleidet das ausgeschiedene Ni_5Sb_2 bei 580° eine polymorphe Umwandlung.

Aus Schmelzen mit mehr als 55% Ni scheiden sich Mischkristalle von Ni_5Sb_2 mit Nickel ab, die im Maximum 57% Ni enthalten; sie bleiben erstes Erstarrungsprodukt bis 66,1% Ni, wo bei 1100° ein eutektischer Punkt liegt, in dem ein Konglomerat dieser Mischkristalle (f) mit den an Ni_5Sb_2 gesättigten Mischkristallen von Nickel (h) kristallisiert. Von 1100° steigt die Schmelzpunktskurve bis zum Schmelzpunkt des Nickels (1484°), indem zuerst die gesättigten Mischkristalle h (92,5% Ni), bei höherer Temperatur ungesättigte Mischkristalle des Nickels Bodenkörper sind.

In den Legierungen von 57—92,5% Ni tritt bei 677° (während des Abkühlens) eine Umwandlung ein, indem sich aus den gesättigten Mischkristallen f und h (57 und 92,5% Ni) eine Verbindung Ni_4S bildet; die Reaktion ist vollständig reversibel, wie sich aus dem Kleingefüge passend erwärmter und abgeschreckter Legierungen ergibt. Ni_4S besteht also nur unterhalb 677°.

Die Legierungen von 100—57% Ni sind bei gewöhnlicher Temperatur magnetisierbar; ihre magnetische Permlabilität nimmt mit steigendem Antimongehalt stark ab. Legierungen von 100—66% Ni verlieren ihre Magnetisierbarkeit oberhalb 330°, die nickelärmeren schon oberhalb 90°.

Vgl. die Kurventafel und die Photographien des Kleingefüges im Original.

Koppel.

773. **van't Hoff**, J. H. und **Blasdale**, W. C. — „*Untersuchung über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XLV. Das Auftreten von Tinkal und oktaëdrischem Borax.*“ Sitz.-Ber. d. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, p. 1086—1090, 1905.

Die Untersuchungen über das Auftreten von Boraten sind wesentlich ichtert durch die Unbeständigkeit von Kaliumboraten in Lösungen die NaCl gesättigt sind, sie gehen in Natriumborate und KCl über.

Diese erste Mitteilung erstreckt sich auf Mg-freie Lösungen, in denen so das Auftreten schwer löslicher Mg-Borate ausgeschlossen ist.

Die Löslichkeitsbestimmungen für Na-Borat ergaben für 25° auf 000 Mol H_2O in:

	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
O	54	—	—	1,01
B	45,4	19,6	—	1,39
C	49,7	—	12,5	1,07
F	44,8	18,4	4,5	1,46
G	43,5	9,2	14,6	1,18

für 83°:

	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
O	50,5	—	—	8,9
B	33,1	39,5	—	19,1
C	52	—	8,8	10,1
F	29,1	40,5	4,6	19,7
G	30,7	20,9	10,9	13,5

Bei 25° ist Bodenkörper $Na_2B_4O_7 \cdot 10$ aq, bei 83° $Na_2B_4O_7 \cdot 5$ aq. Der Umwandlungspunkt wurde zu 60° bestimmt. Er wird durch NaCl auf etwa 39° erniedrigt.

Lösung F erniedrigt ihn naturgemäss am stärksten und zwar auf 35,5°. Es ist dies die tiefste Temperatur, bei der $Na_2B_4O_7 \cdot 5$ aq auftreten kann.

D'Ans.

774. **van't Hoff**, J. H., **Farup**, P. und **D'Ans**, J. — *„Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. XLVI. Anhydrit, Syngenit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorcalcium und Tachhydrit."* Sitz.-Ber. d. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, p. 218—224, 1906.

Es werden die verschiedenen Bestimmungen mitgeteilt, welche die Grenzen für die Existenzgebiete der verschiedenen Ca-Sulfaten auf der Umrandung des Sättigungsfeldes festlegen.

Die Tripelsulfate Polyhalit und Krugit sind hier ausgeschlossen.

Auf 1000 Mole H_2O:

Grenze	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
Anhydrit-Glauberit	18	—	47,5	13,5	—	0,28
Glauberit-Syngenit	40,5	33,5	—	—	6,5	0,03
Syngenit-Pentasalz	40,5	38,5	—	—	2	0,18
Pentasalz-Anhydrit	32	31	20,5 — $CaCl_2$		—	0,07

Das $CaCl_2$ entsteht nach der Gleichung

$$6\,CaSO_4 + 2\,KCl + H_2O = Ca_5K_2(SO_4)_6 \cdot H_2O + CaCl_2.$$

Da dieser Vorgang auch bei Anwesenheit von Mg-Salzen vor sich gehen dürfte, unter Bildung von Polyhalit resp. Krugit, so stellt er eine Möglichkeit der Trachhydritbildung dar.

Zum Schlusse ist eine Mitteilung von Precht wörtlich wiedergegeben, über das Auftreten von $CaCl_2$-haltigen Laugen (bis 12,5% $CaCl_2$) an der Grenze Anhydrit-Salzton, in einer Tiefe von 300 m wo der Carnallit in sekundären Kainit übergeht.

Über dem Kainit liegt Polyhalit und Krugit.

Eine Skizze des Lagers ist der Mitteilung beigefügt. D'Ans.

775. **Meyerhoffer**, W. — „*Über reziproke Salzpaare. IV. Ein Problem der Affinitätslehre.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 513—603. 1905.

Die Arbeit beschäftigt sich eingehend mit dem reziproken Salzpaar

$$BaSO_4 + K_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + K_2SO_4.$$

Auf Grund früherer Beobachtungen (ZS. f. physik. Chem., Bd. 38, p. 307, 1901) und theoretischer Betrachtungen wird zunächst festgestellt, dass auch bei 25° das Paar

$$BaCO_3 + K_2SO_4$$

das stabile ist.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben für 25° (in Mole)

A. $K_2CO_3 \cdot 2$ aq.	1000 H_2O	147,9 K_2CO_3
B. $K_2CO_3 \cdot 2$ aq., K_2SO_4	1000 H_2O	147,8 K_2CO_3 0,051 K_2SO_4
D. K_2SO_4	1000 H_2O	12,47 K_2SO_4.

Weitere Bestimmungen ergeben ein Bild der Löslichkeit von K_2CO_3 bei steigenden Mengen K_2SO_4.

Sind noch $BaSO_4$ und $BaCO_3$ als Bodenkörper vorhanden, so werden weitere monovariante Lösungen erhalten.

Wegen der Schwerlöslichkeit des $BaCO_3$ und $BaSO_4$ fallen die Lösungen praktisch mit A, B und D zusammen. Zu ermitteln war noch die Lösung, gesättigt an K_2SO_4, $BaSO_4$, $BaCO_3$

C. 25°	1000 H_2O	29,1 K_2CO_3	3,22 K_2SO_4
für 80°	1000 „	25,74 „	9,46 „
„ 100°	1000 „	23,0 „	12,65 „

Von Bedeutung sind noch die Bestimmungen für das System

$BaCO_3$—$BaSO_4$

	K_2CO_3	K_2SO_4	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
25° 1000 H_2O	10,4 K_2CO_3	0,676 K_2SO_4	15
	3,83 „	0,184 „	21 „
80° 1000 H_2O	6,79 „	1,53 „	4,4 „
	3,35 „	0,654 „	5,1 „
100° 1000 H_2O	6,28 „	2,02 „	3,1 „
	3,17 „	0,851 „	3,7 „

Die Lösungen, die nur an $BaSO_4$ und $BaCO_3$ gesättigt sind, besitzen ein wechselndes Verhältnis von $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$, während Guldberg und Waage (J. f. prakt. Chem., Bd. 127, p. 91, 1879) in ihrer klassischen Arbeit es für 100° konstant zu 4 annahmen.

An diese Löslichkeitsbestimmungen wird eine ausführliche und erschöpfende theoretische Erörterung geknüpft, vom Standpunkte der Phasenregel und der Theorie verdünnter Lösungen.

[illegible] der Versuche von Guldberg und Waage, [illegible] p. 275. 1812), H. Rose (Pogg. Ann., Bd. 94, [illegible] p. 426, 1855) und Malaguti (Ann. Chim. [illegible] 1857) über denselben Gegenstand schliesst sich [illegible] D'Ans.

[illegible] — „*Die Alkalichromate.*“ ZS. f. physik. [illegible] 1908.

[illegible] schon früher vom Verf. (ZS. f. physik. Ch., 11, 75) [illegible] welche es erlaubt in ternären Systemen [illegible] ohne sie vollständig von der Mutterlauge zu [illegible] welche in dem Dreiecksdiagramm die Punkte verbinden, [illegible] den Rest (fester Stoff mit anhaftender Mutterlauge) [illegible] als Konjugationslinien bezeichnet. Die Schnittpunkte der [illegible] stellen die Zusammensetzung des festen Salzes dar.

[illegible] graphischen Methode kann man auch eine analytische [illegible] die Zusammensetzung des festen Stoffes zu ermitteln.

[illegible] Untersuchung beschränkt sich auf die bei 30° auf[illegible] Gleichgewichte. Es können bei dieser Temperatur die folgenden [illegible] Lösung in Gleichgewicht sein:

$Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ und $Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$

$Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$, Na_2CrO_4, $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, $Na_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O$ und $Na_2Cr_4O_{13} \cdot 4H_2O$

K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$ und $K_2Cr_4O_{13}$

$(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ und $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$.

Für jedes dieser vier Systeme werden die Sättigungskurven der festen Salze, der festen Alkalihydroxyde und des Chromsäureanhydrids abgeleitet und diskutiert.

In dem System Wasser, Chromsäureanhydrid und Lithiumhydroxyde treten nacheinander als feste Stoffe auf:

$LiOH \cdot H_2O$, $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$, $Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ und CrO_3.

In dem System Wasser, Chromsäureanhydrid und Natriumhydroxyde [illegible]:

$NaOH \cdot H_2O$, Na_2CrO_4, $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$, $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, $Na_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O$, $Na_2Cr_4O_{13} \cdot 4H_2O$ und CrO_3.

Es ist hier von Bedeutung zu erwähnen, dass bei CrO_3-Zusatz zu einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd sich das anhydrische Salz Na_2CrO_4 ausscheidet, während sich aus einer weniger gesättigten Lösung das Salz $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$ bildet.

In dem System Wasser, Chromsäureanhydrid und Kaliumhydroxyde treten die folgenden Stoffe nacheinander als feste Phasen auf:

$KOH \cdot 2H_2O$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_4O_{13}$ und CrO_3;

die Chromate des Kaliums sind also alle anhydrisch. Dasselbe ist auch in dem System: Wasser, Chromsäureanhydrid und Ammoniak der Fall; die Salze sind nl. alle anhydrisch und bei zunehmendem Chromsäuregehalt der Lösung setzen sich in Reihenfolge die Salze:

$(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ und $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ ab.

Alle Mono- und Dichromate sind bei 30° unzersetzt in Wasser löslich; dasselbe ist auch der Fall für alle anderen Chromate des Natriums. Die Tri- und Tetrachromate des Kaliums und Ammoniums werden jedoch durch Wasser nur unter Zersetzung gelöst; sie können nur mit Lösungen in Gleichgewicht sein, die mehr CrO_3 enthalten als dem Tri- oder dem Tetrachromat entspricht.

Die Trichromate werden beim Lösen in Wasser, in Dichromate, die Tetrachromate erst in Tri- und weiter in Dichromate umgewandelt. Die Löslichkeit des Chromsäureanhydrids in Wasser wird durch Zusatz von Ammoniak oder eines Alkalis vermehrt; bei Zusatz von Ammoniak oder Kaliumhydroxyd ist das Existenzgebiet des Chromsäureanhydrids sehr klein, da sich sofort das Tetrachromat ausscheidet; bei Zusatz von Natriumhydroxyd ist es etwas grösser und bei Lithiumhydroxydzusatz ist das Existenzgebiet sehr gross. Autoreferat.

777. **Herz**, W. (gemeinschaftlich mit Martin **Lewy**). — „*Beispiele zum Verteilungssatz.*" Sonderabdruck aus d. Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterländ. Kultur. Naturwiss. Sektion. Sitzung vom 12. April 1906, Breslau.

Im Anschluss an die früheren Abhandlungen von W. Herz mit Herbert Fischer und Martin Lewy (Ber. Dtsch. chem. Ges., 37, 4746 u. 38, 1138 und ZS. f. Elektrochem., 1905, 818) wurden die folgenden Verteilungsversuche ausgeführt. Bei der Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser einerseits und Tetrachlorkohlenstoff oder Bromoform anderseits ergab sich die Existenz von Doppelmolekeln des Ammoniaks in der nicht wässerigen Lösung; die Doppelmolekeln dissoziieren mit fortschreitender Verdünnung. Das gleiche Resultat ergab sich für Phenol in Chloroform und Bromoform. Dagegen bildet das Phenol in Tetrachlorkohlenstoff dreifache, in Schwefelkohlenstoff vielleicht noch höher polymerisierte Molekeln. Bei der gleichen Versuchsanordnung wurden auch Doppelmolekeln von Azeton in Tetrachlorkohlenstoff gefunden. Dagegen liefern die Verteilungskoeffizienten bei der Untersuchung von Azeton in Wasser und Chloroform einen Gang, der wahrscheinlich auf die Bildung einer Azetonchloroformverbindung hinweist. Bei der Verteilung von Formaldehyd zwischen Wasser und Amylalkohol zeigen die Verteilungskoeffizienten einen Gang, welcher der von Auerbach (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte, 22, H. 3) genau untersuchten Bildung von polymerisierten Formaldehydmolekeln in wässeriger Lösung entspricht. Verteilungsversuche des Formaldehyds zwischen Wasser und Chloroform sprechen für die Bildung von polymerisierten Formaldehydmolekeln auch im Chloroform. Das Dimethylaminchlorhydrat bildet nach seiner Verteilung zwischen Wasser und Chloroform in letzterem Lösungsmittel hochpolymerisierte Molekeln entsprechend den direkten Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode durch Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges., 38, 1045). Die Neigung des Kadmiumchlorids und -bromids zur Komplexbildung in wässeriger Lösung kommt auch in den Gängen der Verteilungskoeffizienten dieser Salze zwischen Wasser und Amylalkohol zum Ausdruck. Die Verteilung von Essigsäure zwischen Chloroform und Glyzerin spricht für die Bildung von Essigsäuredoppelmolekeln im Chloroform und einfachen im Glyzerin. Die Koeffizienten bei der Verteilung von Borsäure zwischen Glyzerin und Amylalkohol lassen sich am besten durch die Annahme einer Glyzerinborsäureverbindung, deren Existenz auch durch andere Erscheinungen nahegelegt wird, deuten. Autoreferat (W. Herz).

778. **Bruni**, G. und **Manuelli**, A. — „*Über ‚hydrolytische' Spaltungen bei nichtwässerigen Lösungen.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 554—555, 1905.

Die hydrolysierende Wirkung ist nicht auf Wasser allein beschränkt, sondern kommt auch allen ionisierenden Lösungsmitteln zu, die selbst ionisiert sind. Den Verff. gelingt es, eine Analogie zu folgendem Fall zu finden.

Wird die konzentrierte Lösung des Salzes einer schwachen mehrwertigen Base in viel Wasser gegossen, so scheidet sich sofort durch Wirkung von Hydrolyse ein basisches Salz oder ein Hydroxyd aus. Verff. fanden nun, dass, wenn man die konzentrierte Lösung von Azetamid und geschmolzenem Antimontrichlorid in viel Azetamid giesst, „Amidolyse“ eintritt, d. h., das Cl des Chlorids mehr oder weniger durch Aldehydamidrest ersetzt wird, so dass unlösliche Verbindungen von der Form

$$Sb \begin{cases} Cl \\ Cl \\ NHCOCH_3 \end{cases}$$

ausfallen. Natürlich muss bei diesen Versuchen mit der Erwärmung vorsichtig verfahren werden, da sonst die reduzierende Kraft des Azetamids zur Geltung kommt. A. Geiger.

779. **Goldschmidt**, H. — *„Über Esterverseifung in homogenen Systemen.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 430—433, 1905.

Verf. polemisiert gegen die Ansicht Kremanns, dass die Geschwindigkeit, mit der im heterogenen System bei der Verseifung von Ester das Alkali verschwindet, nicht die Verseifungsgeschwindigkeit, sondern die Auflösungsgeschwindigkeit des Esters darstelle. Letztere soll unendlich gross sein. Vielmehr ist er der Ansicht, dass die Auflösungsgeschwindigkeit gross sei gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit, die nie grosse Werte annehmen kann. Denn sie ist

$$= k \cdot C_{\text{Natron}} \cdot C_{\text{Ester}}$$

einem Produkt, dessen Faktoren kleine endliche Werte besitzen. Die Richtigkeit dieser Behauptung wird durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von benzoesaurem Äthyl geprüft. A. Geiger.

780. **Goldschmidt**, H. — *„Reaktionskinetische Studien über die Prozesse der organischen Chemie.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 729—733, 1905.

Der Verf. verficht den Standpunkt, dass der Zweck der Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Prozesse der organischen Chemie der sei, Einblick in den Gang einer Reaktion zu erhalten. Zum Kapitel Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution habe man bisher noch wenig Material durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten, dagegen habe man einen Einblick bekommen in den Verlauf der einzelnen Reaktionen, indem man so Klarheit erhalten über die sich im Verlauf einer Reaktion bildenden Zwischenprodukte. Verf. erläutert diese These an Hand seiner Arbeiten über die Reduktion der Nitrogruppe in den Nitrophenolen, Nitroanilinen, Nitrobenzoesäuren und Nitrobenzolsulfosäuren durch alkalische Zinnlösungen.

Durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit gewinnt er einen Einblick in den Gang der Reaktion, der dann wieder gestattet, die präparative Methode zu verbessern. A. Geiger.

Elektrochemie.

781. **Bousfield**, W. R. — *„Ionengrössen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 257—313, 1905.

Siehe das Referat nach der englischen Originalarbeit, Bd. II, p. 485, 1905. Rudolphi.

782. Gundry, Ph. G. — *„Über die mittlere Spannung von Elektroden unter der Wirkung von Wechselströmen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 177—212, 1905.

Gleichstromeffekt bei einer Hg-Elektrode:

Es entstehen durch asymmetrische Wirkung zwei verschiedene Effekte eines Wechselstroms:

1. Erster Effekt: Die Asymmetrie der Polarisation, wobei eine Verminderung der Ionenkonzentration bedeutender in der Veränderung der EMK ist, als die gleiche Konzentrationsvermehrung — was in der Formel für die Polarisation $R\Theta \ln \frac{C}{c}$ durch die Asymmetrie der logarithmischen Funktion ausgedrückt wird. Der Effekt entspricht einer scheinbaren Verdünnung in der Nähe der Elektrode, d. h. ein Gleichstrom fliesst in der Richtung in dem Elektrolyten von der kleinen zur grossen Elektrode.
2. Zweiter Effekt: Die asymmetrische Wirkung des Wecksolstroms, wobei die kathodische Stromkomponente teilweise durch Wasserstoff übergeführt wird. Eine wirkliche Vergrösserung der Hg-Ionenkonzentration findet statt, und ein Gleichstrom sollte in dem entgegengesetzten Sinne fliessen.

Bei typischen Salzen verdeckt der zweite Effekt den ersten. Bei komplexen Salzen und insbesondere denjenigen, welche in Lösung alkalisch reagieren, ist der zweite Effekt nicht vorhanden, und daher tritt der erste deutlich hervor. Wenn das komplexe Salz mittelstarke Konzentration hat, so dass die Diffusion die Hauptrolle spielt, so ist $\frac{NJ}{i_0^2}$ = konstant, wobei J = Gleichstrom von der kleinen zur grossen Elektrode in dem Elektrolyten, i_0 = Wechselstromstärke, N = Frequenz. Wenn aber das komplexe Salz so konzentriert ist, dass Diffusion nicht in Betracht kommt, so entsteht der Effekt durch die Endlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Dann ist $\frac{J}{i_0^2}$ = konstant und von der Frequenz unabhängig. Der erste Effekt ist dadurch charakterisiert, dass mit demselben keine Nachwirkung verbunden ist. Der zweite Effekt bringt starke Nachwirkung hervor. Versuche mit H_2SO_4 mit Hg_2SO_4 gesättigt, zeigten den ersten Effekt gar nicht deutlich, und der entsprechende Gleichstrom blieb nicht konstant, sondern nahm schnell ab. Schon bei 0,14 Volt kathodischer Gleichstrompolarisation (Nullpunkt) überwog der zweite Effekt den ersten. Ähnlich verhält es sich mit Jodkaliumlösung. Anderseits war bei KCN-Lösung der erste Effekt ganz bestimmt. Bei höherer Frequenz kommt $\frac{NJ}{i_0^2}$ = konstant zur Geltung. Der Nullpunkt war bei kathodischer Gleichstrompolarisation 0,36 Volt. Die Nachwirkung war praktisch Null.

Gleichstromeffekt bei einer Pt-Elektrode:

Theoretisch ist dieser Fall wegen der Ungewissheit der Prozesse, welche sich in der Elektrode abspielen, weniger zugänglich. Immerhin darf man vielleicht vermuten, dass die Wirkung des gewöhnlichen elektrolytischen Kohärers sich auch wie im obigen Falle bei Hg-Elektroden erklären lässt. Wenn dies der Fall wäre, so entsteht der Effekt durch die Endlichkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Ionen aus Molekülen, und die Theorie verlangt eine Unabhängigkeit von der Frequenz. Die Versuche

zeigten, dass nur bei sehr starker Gasbeladung, bzw. bei anodischer und kathodischer Zersetzung der Satz $\frac{J}{i_0^2}$ = konstant einigermassen galt. Die Abhängigkeit von der Schwingungszahl zeigte sich viel kleiner als bei Hg-Elektroden.

Die Vermutung, dass die Lippmannsche Kurve wie eine Parabel verläuft, führt durch eine einfache Berechnung zum Resultate, dass eine Verminderung der mittleren Oberflächenspannung durch Wechselstrom entsteht, und zwar eine gleiche Verminderung bei einer gleichen EMK-Schwankung bei jeder Gleichstrompolarisation. Die Versuche bei KJ-Lösung zeigten eine Verminderung, die aber mit zunehmender kathodischer Gleichstrompolarisation zunächst schnell zunimmt, und auch bei höherer Gleichstrompolarisation (0.8 Volt) fängt diese Unabhängigkeit von der Gleichstrompolarisation zu gelten an.

Göttingen, Physikal.-chem. Inst. F. Warschauer.

783. Nernst, W. und **Merriam,** E. S. — *„Zur Theorie des Reststroms."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 235–244, 1905.

Durch Benutzung einer exzentrisch rasch rotierenden Elektrode wird der Reststrom einer schnellen und sicheren Bestimmung zugänglich. In den Fällen, in welchen der benutzte Depolarisator rasch im Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit reagiert, ist der Reststrom ein reines Diffusionsproblem, und es wird daher eine genaue Berechnung zugänglich. Diese Theorie — und damit zugleich die Nernst-Brunnersche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen — liess sich experimentell gut verifizieren. In den Fällen, in denen der Depolarisator langsam reagiert, wird der Reststrom kleiner, gleichzeitig verschwindet mehr oder weniger der Einfluss der Rührgeschwindigkeit der Elektrode. Nach der gleichen Methode lässt sich der Reststrom der Säure-Alkalidepolarisation untersuchen; man gelangt so zu einer scharfen Bestimmung des Neutralitätspunktes. F. Warschauer.

784. Le Blanc, M. — *„Kann ein Element sowohl positive wie negative Ionen bilden?"* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 813—818, 1905.

Der Verf. hat schon früher darauf hingewiesen, dass z. B. bei der Elektrolyse seleniger Säure, wo kathodisch Selen gefällt wird, das Vorhandensein positiv geladener Selenionen wahrscheinlich ist, während die Betrachtung einer Lösung von Selennatrium uns dazu zwingt, negative Selenionen anzunehmen. Er bespricht zunächst das Verhalten der gewöhnlichen Metalle, also der Elemente, die sicher nur positiv geladene Ionen bilden. Sie zeigen, kathodisch polarisiert, keine Erniedrigung des Zersetzungspunktes im Vergleich zu Platin; anodisch polarisiert dagegen bewirken sie Erniedrigung.

Für Schwefel ergab sich in KOH eine merkbare Erniedrigung des Zersetzungswertes und zwar komnte konstatiert werden, dass diese Erniedrigung durch die Wirkung an der Kathode erhalten wurde. Schwefel ebenso wie Selen gehen kathodisch in Lösung. Es bildet sich ein Polysulfidion S_x'' resp. Se_x'', wobei für Schwefel x etwa 5, für Selen etwa 4.4 beträgt. Wird nicht, wie bei diesen Versuchen, die Elektrodenflüssigkeit (KOH) erneuert, so geht Schwefel nur bis zu einem bestimmten Grade in Lösung. Sobald das in Lösunggehen aufhört, hört die Elektrode auf, elektromotorisch wirksam zu sein und die gelösten Schwefelionen nehmen mehr Elektrizität auf. Die kathodischen Zersetzungswerte für S und Se liegen niedriger als der für Pt, die anodischen fallen mit dem für Pt zusammen.

Tellur hat die merkwürdige Eigenschaft sowohl anodisch wie kathodisch elektromotorisch wirksam zu sein. Bei der Elektrolyse konz. KOH-Lösung bilden sich an der Kathode rote Schlieren aus; Tellur geht als Polytellurian in Lösung. In der Lösung bildet sich wahrscheinlich ein Gleichgewicht

$$Te_2'' \rightleftarrows Te'' + Te$$

aus; an der Anode tritt keine Gasentwickelung ein, ein Zeichen dafür, dass auch hier Tellur in Lösung geht. Ja, es ist sogar möglich, Tellur sowohl an einer Platinanode wie -kathode bei Anwendung von Tellur als zweite Elektrode abzuscheiden. Eine grosse Reihe interessanter Fragen knüpfen sich an diese Beobachtung, so z. B., wie wird sich eine Tellurelektrode bei Wirkung von Wechselstrom verhalten? Wird sie bei jedem Stromstoss Ionen in Lösung senden? Die Bearbeitung dieser Fragen behält sich der Verf. vor. A. Geiger.

785. Haber, F. und **Moser, A.** — *„Das Generatorgas- und das Kohlenelement."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 593—609, 1905.

Es wurde ein Generatorgaselement gebaut, in dem warmes Glas als Elektrolyt verwendet wurde. Die Kräfte des Elementes entsprechen beim Siedepunkt des Schwefels und Phosphorpentasulfides sehr gut der thermodynamischen Theorie. Dasselbe gilt von den Einflüssen, welche Änderung der Kohlenoxyd-, Sauerstoff- oder Kohlensäurekonzentration übt. Durch Verwendung konzentrierten Kohlenoxydes bringt man gemäss der Theorie Übergang des Generatorgaselementes in das Kohlenelement hervor. Das erwärmte Glas als Elektrolyt erlaubt auch die Knallgaskette bei hoher Temperatur zu realisieren.

Karlsruhe, Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.

F. Warschauer.

786. Petersen, J. — *„Über die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure durch Elektrolyse."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 549—553, 1905.

Um eine merkliche Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure auf elektrolytischem Wege zu erreichen, arbeitet man am besten mit ganz schwach salzsaurer Lösung. Zweckmässig lässt man die verdünnte Salzsäure während der Elektrolyse zur Kathodenlösung zutröpfeln. Die Stromausbeute beträgt etwa 10 %, bei Verwendung von schwefelsauren Lösungen nur 7—8 %. Versuche mit Anwendung von anderem Kathodenmaterial als Nickel, z. B. Platin, Blei, Zink und Quecksilber gaben keine besseren Resultate.

Kopenhagen, Elektrochem. Laborat. d. polytechn. Lehranstalt.

F. Warschauer.

787. Tafel, J. und **Emmert, B.** — *„Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion des Succinimids."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 433 bis 450, 1906.

Die Reduktion von Succinimid an Bleielektroden bietet bezüglich der Beziehungen zwischen Nutzeffekt, Kathodenpotential und Substanzkonzentration ein wesentlich anderes, komplizierteres Bild als die Reduktion des Kaffeins. Die Ursache hierfür liegt in zwei Richtungen. Einmal kommt dem Blei eine spezifisch begünstigende (katalytische) Wirkung auf die Succinimidreduktion zu, welche an Bleischwamm besonders stark hervortritt. Zum andern wird das „Säurepotential" (Kathodenpotential bei der Elektrolyse reiner Säure) einer Bleikathode durch Succinimid, wie durch sein Reduktionsprodukt, das Pyrrolidon stark erhöht, so dass, wenn die Reduktion nicht mit besonders starkem Nutzeffekt verläuft, von Beginn ab

und dauernd das Kathodenpotential während der Reduktion des Succinimids über dem unter gleichen Stromverhältnissen beobachteten Säurepotential liegt. Während bei der Kaffeïnreduktion an Blei die reduzierende Kraft der Kathode $\left(\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Substanzkonzentration}}\right)$ im allgemeinen während des Versuchs konstant bleibt, wächst dieselbe beim Succinimid, wenigstens bei stärkeren Säuren längere Zeit stark an, weil eine allmähliche Selbstpräparierung der Kathode statthat, und damit die katalytische Wirkung des Bleies mehr und mehr hervortritt. Die Succinimid reduzierende Kraft einer Bleikathode wächst mit der Säurekonzentration bis zur 60 %igen Säure stark an, um erst dann zu fallen. Die Kaffeïn reduzierende Kraft des Bleies dagegen ist für 10—30 %ige Säure ungefähr gleich und fällt dann mit steigender Konzentration ab. Die polarisationsverstärkende Wirkung des Pyrrolidons lässt sich nicht zur Verbesserung der Reduktion von Kaffeïn an einer Bleikathode ausnutzen, vielmehr wird die Kaffeïn reduzierende Kraft der letzteren durch einen Pyrrolidonzusatz trotz Erhöhung des Kathodenpotentials empfindlich geschwächt.

Würzburg, Chemisches Universitäts-Inst. (Sept. 1905).

F. Warschauer.

788. **Wöhler**, P. — „*Darstellung von metallischem Kalzium für Laboratoriumszwecke.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 612—618, 1905.

Am erfolgreichsten für die technische Darstellung von Kalzium war Rathenau, dem es gelang, Kalzium in fortdauernder Operation in unbeschränkten Mengen herzustellen. Er bediente sich des Kunstgriffes, die Kathode während der Elektrolyse allmählich gleichmässig und fortlaufend emporzuziehen, so dass eine Kalziumstange anwächst, die nun als Kathode dient. Nach diesem Prinzip wurde vom Verf. die laboratoriumsmässige Darstellung von Kalzium ausgearbeitet. Die Operation verläuft gleichmässig gut, wenn man bei konstanter Stromstärke von 40 Amp. die Stromdichte allmählich von 50—250 Amp./qcm wachsen lässt, d. h. den Kathodendurchmesser von 10—4,5 mm variiert. Die Stromausbeute beträgt etwa 82 %. 1 kg Kalzium braucht zu seiner Darstellung 62,12 Kilowattstunden. Kalzium verhält sich beim Erhitzen in einem kleinen Bunsenbrenner auf Dunkelrotglut fast indifferent. Es entzündet sich erst nach längerem Erhitzen in einem grossen Teclubrenner oder im Gebläse und verbrennt unter glänzender Lichterscheinung. Die Entzündungstemperatur liegt nahe beim Schmelzpunkt, also bei ungefähr 800 °.

Karlsruhe, Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.

F. Warschauer.

Photochemie einschl. Photographie.

789. **Benrath**, A. — „*Über Synthesen im Sonnenlicht.*" Journ. prakt. Chem. (2), 73, p. 383—389, 1906.

Im Anschluss an Versuche von Klinger (Ann., 249, 237, Ber., 31, 1898, 1214) über im Sonnenlicht verlaufende Kondensation von Aldehyden und Chinonen untersuchte der Verf. das Verhalten von Aldehyden und Benzil unter gleichen Umständen. Die verschiedenen angewandten aromatischen Aldehyde wirkten jedoch nur reduzierend, ohne selbst in Reaktion zu treten, und es entstand stets nur Benzylbenzoin

$$2\, C_6H_5COCOC_6H_5,\ C_6H_5CHOH \cdot COC_6H_5.$$

Ferner wurde die Reaktion des Benzaldehyds mit
I. Chinolin,
II. Chinaldin,
III. Zimtsäure
studiert. Es wurden hierbei folgende Kondensationsprodukte beobachtet:
I. (N)-Benzoyldihydrochinolin

CH
CH_2
N — CO · C_6H_5

II. Das Additionsprodukt von Benzaldehyd an Chinaldin

CH_2 · $CH(OH)C_6H_5$
N

und III. das früher von Harries (Ann., 296, 327) und Wislicenus (Ann., 302, 202 u. 214) beschriebene Dibenzoyldiphenylbutan

$$C_6H_5COCH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5COCH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5.$$

H. Grossmann.

790. Huggins, Lord and Lady. — „*On the Spectrum of the Spontaneous Luminous Radiation of Radium; Radiation in Hydrogen.*" Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14 Sept. 1905); Physik. Sektion, engl. Teil, p. 64—68.

Die vorliegende Mitteilung ist eine Fortsetzung von früheren Untersuchungen des Ehepaars Huggins (vgl. Phys.-chem. Centralblatt, Bd. I, No. 55 und 296). Zur Verwendung gelangten zwei Proben von $RaBr_2$, die eine von Buchler & Comp., Braunschweig, die andere von der Société Centrale de Produits Chimiques, Paris; der Wasserstoff, in dem sich das Ra befand, stand entweder unter Atmosphären- oder unter vermindertem Druck. Wenn sich das Ra einige Tage in der H_2-Atmosphäre befand, so nahm das Leuchten des Ra auch für das blosse Auge merklich ab, bei vermindertem Druck vielleicht etwas schneller als bei Atmosphärendruck. Das photographisch aufgenommene Spektrum des in H_2 befindlichen $RaBr_2$ zeigte nicht die Linien des Wasserstoffs, sondern die des Stickstoffs; es war aber schwächer als das einer in N_2-Atmosphäre befindlichen Kontrollprobe. Das Stickstoffspektrum konnte entweder von okkludiertem oder mit dem $RaBr_2$ verbundenen Stickstoff oder aber von einer Verunreinigung herrühren; da jedoch, wenn die Röhrchen, in denen sich das Radium befand, geöffnet wurden, so dass der atmosphärische Stickstoff hinzutreten konnte, das Leuchten des Präparates und die Intensität des N_2-Spektrums nicht schnell, sondern nur sehr langsam zunahm, so ist wohl die zweite Ursache, nämlich die Verunreinigung durch N_2, ausgeschlossen. Blieb das $RaBr_2$ monatelang in der H_2-Atmosphäre, so wurde es allmählich immer dunkler, das ursprüngliche Cremgelb des Salzes ging in Dunkelrotbraun (dark russet-brown) über. Nach achtmonatigem Verweilen in der H_2-Atmosphäre begann das Ra wieder zu leuchten, verlor aber, als jetzt das Gefäss, in das es eingeschmolzen war, geöffnet wurde, seine Leuchtfähigkeit vollständig und erhielt sie erst nach einigen Wochen an der Luft wieder. Bei einer zweiten Probe, welche sich unter vermindertem Wasserstoffdruck befand, trat nach mehreren Monaten ein grünes, bisher noch nicht identifiziertes

Band auf. Die Ionisierungsfähigkeit der Präparate änderte sich während der oben erwähnten Vorgänge nicht. Werner Mecklenburg.

Chemie.

791. **Tammann**, G. — „*Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 113—121, 1906.

Über die Verbindungsfähigkeit der Elemente kann man bisher nur nach den kristallisierten Verbindungen urteilen, wobei zu berücksichtigen ist, dass verschiedenen Temperaturen ganz verschiedene Verbindungszustände entsprechen können. Das Material zu einem Vergleich ist hauptsächlich durch die in neuerer Zeit ausgeführten metallographischen Arbeiten herbeigeschafft; es führt zu folgenden Sätzen:

1. Die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Verbindungen.

   Dies gilt z. B. für Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Sn, Pb-Sb, Bi; Co, Fe. Ausnahmen sind Ni, Fe (Ni_2Fe) und Br, J (BrJ). Ob auch den nicht aufeinanderfolgenden Gliedern die Fähigkeit fehlt, sich zu verbinden, ist noch nicht sicher zu entscheiden. Da auch die aufeinanderfolgenden Glieder der zwei ersten Reihen des periodischen Systems sich miteinander verbinden, so gilt diese Regel nur für die zentral stehenden Gruppen des natürlichen Systemes.

2. Ein beliebiges Element verbindet sich entweder mit allen Gliedern einer natürlichen Gruppe oder mit keinem derselben.

   Z. B. geben Tl oder Bi weder mit Cu, Ag oder Au Verbindungen; während Zn, Cd, Al, Sn, Sb sich jedes mit allen drei letzteren Elementen vereinigen. Die Formeln der Verbindungen zeigen aber grosse Verschiedenheiten. Natürlich findet sich auch eine Anzahl Ausnahmen, nämlich 8 von 43 Fällen, wobei die Metalloide von der Zählung ausgeschlossen sind.

3. Die genannten Regeln scheinen mit einer Beobachtung über Spektralregelmässigkeiten zu korrespondieren, wonach bei einer natürlichen Elementengruppe die Differenzen der Schwingungszahlen (ν) einer Doppellinie dem Quadrate der Atomgewichte P^2 proportional sind.

   Sind die Analogien im Aufbau der Spektren durch analogen Aufbau der Atome bedingt, so ergeben sich daraus die Regeln über die Verbindungsfähigkeit der Elemente. Koppel.

792. **Fischer**, F. und **Braehmer**, F. — „*Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation.*" Chem. Ber., 39, p. 940—968, 1906.

Die Versuche der Verff. hatten nachfolgende Ergebnisse:

Bei hoher Temperatur bildet sich Ozon aus Sauerstoff. Der Nachweis gelingt bei plötzlicher Abkühlung durch verflüssigte Gase.

Die Bildung von Ozon konnte bei sämtlichen Verbrennungsvorgängen, sowie an glühendem Platin, an Nernststiften und am Lichtbogen festgestellt werden. An glühenden Drähten und Stiften konnte nur Ozon, am Lichtbogen und bei Verbrennungsvorgängen in flüssiger Luft auch Salpetrigsäureanhydrid nachgewiesen werden. Der Grund dieses Unterschiedes [illegible] in Volum- und Temperaturunterschieden zu suchen sein.

Wenn man Wasserstoff in flüssigem Sauerstoff verbrennt, so erhält man nur Ozon und kein Hydroperoxyd. Die Verff. sehen den Grund hierzu in der Massenwirkung des grossen Sauerstoffüberschusses.

Der Umstand, dass auch in reinem flüssigen Sauerstoff sich Ozon bildet, schliesst die Annahme aus, dass die Ozonbildung durch intermediäre Bildung höherer Stickoxyde bedingt sei.

Die Ozonbildung ist rein thermischer Natur an glühendem Platin, an Nernststiften und bei den Verbrennungsvorgängen.

Photochemische Mitwirkung ist möglich beim Lichtbogen, sicher beim Funken.

In flüssigem Sauerstoff wurde am Nernststift eine nahezu 1 $^0/_0$ige Ozonlösung dargestellt und gezeigt, dass die Ausnützung der elektrischen Energie in Form ihrer Wärmewirkung von annähernd derselben Grössenordnung ist wie bei der stillen elektrischen Entladung.

R. Kremann.

793. Rabe, Otto. — *„Thalliumoxyde."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 427—440, 1906.

Durch Oxydation von alkalischen Thallosalzlösungen durch Hydroperoxyd erhält man unter verschiedenen Bedingungen zwei verschiedene Oxyde, ein braunes und ein schwarzes, die sich durch Löslichkeit in Säuren, Reduktion durch Wasser und Dichte unterscheiden. Beide sind fast wasserfrei. Vielleicht sind sei als chemische Polymere zu betrachten.

Koppel.

794. Bellucci, J. und **Clavari,** G. — *„Sull' ossido superiore del Nichelio."* (Über das Superoxyd des Nickels.) Gazz. chim., 35, II, p. 58—105, 1906.

Ausführlichere Mitteilung der bereits in Accad. dei Lincei Rend. (5), 14, II, p. 234—242, 1905 (Phys.-chem. C., II, No. 1566) veröffentlichten Arbeit.

H. Grossmann.

795. Biltz, W. und **Wilke-Dörfurt,** E. — *„Über Sulfide des Rubidiums und Caesiums."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 297—318, 1906.

Zu näherem Studium der Alkalipolysulfide wurden die des Rubidiums und Caesiums ausgewählt, weil erfahrungsgemäss die Verbindungen dieser Alkalimetalle meist leicht kristallisiert zu isolieren sind.

Aus wässeriger Lösung wurden folgende Sulfide dargestellt: $Rb_2S.4H_2O$, weisse sehr hygroskopische Kristalle, RbSH weisse zerfliessliche Nadeln, $Cs_2S.4H_2O$, CsSH. Wasserfreie Monosulfide waren nicht zu erhalten. Wird eine Monosulfidlösung mit Schwefel versetzt, so entstehen nie Di- oder Trisulfide, sondern zuerst Tetrasulfide. $Rb_2S_4.2H_2O$, gelbe Kristalle, Cs_2S_4 rotgelbe, nicht hygroskopische Prismen. Auch die Pentasulfide sind leicht aus wässeriger Lösung darzustellen (vgl. Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 38, p. 123, 1905).

Um die bei Abwesenheit von Wasser möglichen Sulfide aufzufinden, wurden die Erstarrungspunkte in den Systemen $Rb_2S_2(Cs_2S_2)$ — S ermittelt. Die Disulfide wurden durch Erhitzen von Pentasulfiden auf 700 – 800° im Wasserstoffstrom dargestellt. Sie sind dunkelrot, lösen sich aber farblos in Wasser.

Da die Substanzen leicht oxydierbar und z. T. hygroskopisch sind, mussten die Bestimmungen in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff oder Stickstoff ausgeführt werden.

Band auf. Die Ionisierungsfähigkeit der ... gibt sich
der oben erwähnten Vorgänge nicht. ... gut

Chemie

791. **Tammann, G.** — *„Über die Fähigk... bindungen zu bilden.“* ZS. f. anorg...

Über die Verbindungsfähigkeit d... Zwei
nach den kristallisierten Verbindunge... Cs_2S_2
ist, dass verschiedenen Temperaturen ... 30° S an
entsprechen können. Das Material ... Cs_2S_2—Cs_2S_3
durch die in neuerer Zeit ausgeführ... bei 159,5°.
geschafft; es führt zu folgenden S... Ref.). Schmelzen

1. Die aufeinanderfolge...
   Gruppe im engeren S... ...setzung die ältere Auf-
   Verbindungen. ... Absättigung mit Schwefel
   Dies gilt z. B. für ... ...ungen vom Typus M_2Sn, wo
   Co, Fe. Ausnahmen ... Koppel.
   auch den nicht aufein...
   sich zu verbinden, ist ... *...hydrate des Berylliumsulfats.“* ZS. f.
   die aufeinanderfolgen... 156, 1906.
   periodischen Systems ... Atti Acad. dei Lincei, Rend. (5), 14, II
   nur für die zentral ... Koppel.
2. Ein beliebiges El...
   Gliedern einer n... *...r Thiokarbonate.“* Journ. f. prakt. Chem. [2],
   selben.
   Z. B. geben ... Bildungsweisen der Thiokarbonate kennen zu
   dungen; während ... mehrere Reaktionen in alkoholischer und
   letzteren Elemen... Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumsulf-
   zeigen aber gro... entstehen keine Thiokarbonate.
   eine Anzahl A... I
   Metalloide von ... — $C_2H_5OH = KOCOOC_2H_5 + H_2S$
3. Die genannten ... — $H_2O = KOCOOH + H_2S$.
   regelmässigkeit ... II
   Elementengru... — $C_2H_5OH = KOCOOC_2H_5 + C_2H_5SH$
   Doppellinie de... — $H_2O = KOCOOH + C_2H_5SH$.
   Sind di... von Kohlenoxysulfid auf alkoholisches KSH und
   Aufbau der ... ...thiokarbonat Benders Salz $KSCOOC_2H_5$ erhalten.
   die Verbind... III

792. **Fischer, F.** ... ...S + $C_2H_5OH = KSCOOC_2H_5 + H_2S$.
in Ozon bei h... IV
Ber., 39, p. 94... ...S + $C_2H_5OH = KSCOOC_2H_5 + C_2H_5SH$.
Die Versuc... ...sung entsteht dagegen kein Thiosalz.
Bei hoher T... ...S + $2 H_2O = KOCOOH + C_2H_5SH + H_2S$.
gelingt bei plötzl... ...stoff vereinigt sich mit wässerigem oder alkoholischem
Die Bildun... ...karbonat, das sehr zersetzlich ist. (Vgl. auch Biilmann
sowie an glüh... ...ganiske Sovolforbindelser, Kopenhagen, 1904, 31, und
werden. An ... Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandl., 1905,
bogen und b... $2 KSH + CS_2 = K_2CS_3 + H_2S$.
säureanhydrid ... ...ndigsten ist von den Salzen der Trithiokohlensäure das
dürfte in Vol... ...Baryumsalz.

?d vereinigt sich endlich mit wässerigem oder
..lb gefärbten Kaliumäthyltrithiokarbonat
CS = KSCS · SC_2H_5.

H. Grossmann.

Kohlenoxybromid." Lieb. Ann., 345,

wenig bekannte Kohlenoxybromid $COBr_2$
gehende Kritik früherer Angaben von
.. 13, 1880, 873) und von Besson (Compt.
.sen Autoren beschriebenen Darstellungs-
.ur als Bildungsweisen in Betracht. Durch
Brom kann das Oxybromid selbst bei Gegen-
..m Aluminiumbromid und unter dem Einfluss
..'ladung nur in Spuren erhalten werden. In
.0 % entsteht $COBr_2$ bei der Behandlung von
98—99 % Schwefelsäure. Zur Reinigung von
.das Einwirkungsprodukt mit gepulvertem Antimon.
..n reinem Zustande eine fast farblose, schwere, aber
..sigkeit, welche an der Luft weisse Dämpfe ausstösst.
.. des Phrogens ähnlich, doch nicht so intensiv. Es ist
.m Licht und beim Erhitzen färbt es sich unter Brom-
.n gelb.
.. 2.45 bei 15°, Sdp. 64.5° unter beginnender Zersetzung.
.nsmittel ist es sehr empfindlich, gegen Wasser beständiger
Mit Dimethylanilin gibt es bei Gegenwart von Kontakt-
wie $ZnBr_2$ Farbstoffe der Kristallviolettreihe, besonders Hexa-
..sanilin.

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C = C_6H_4 = N(CH_3)_2Br_2.$$

..eagiert nicht wie Phosgen mit Dimethylanilin ohne Kontaktsubstanz
.. Bildung von Tetramethyldiamidobenzophenon, sondern unter Bildung
. p-Bromdimethylanilin.

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + COBr_2 = C_6H_4BrN(CH_3)_2 + CO + HBr.$$

H. Grossmann.

799. **Dilthey, W.** — „*Über Silikonium, Boronium und Titanonium-salze.*" Lieb. Ann., Bd. 344, p. 300—342, 1906.

Nach Baeyer (Ber. 38, 1905, 569) versteht man unter Oniumsalzen Verbindungen höherer Ordnung, in welchen ein Metalloid als Zentralatom der positiven Salzkomponente fungiert. Verf. unterscheidet 2 Gruppen:

I. Oniumsalze der Stickstoff-, Sauerstoff- und Halogengruppe (Additions- oder Anlagerungssalze),

II. Oniumsalze der Kohlenstoff- und Borgruppe (Substitutionssalze).

Bei der Einwirkung von Siliziumchlorid auf 1,3 Diketone tritt folgende auch für Titanchlorid geltende allgemeine Reaktion ein:

$$3\,\text{Diket H} + SiCl_4 = \text{Diket}_3SiCl + 3\,HCl.$$

Analog reagiert Borchlorid:

$$2\,\text{Diket H} + BCl_3 = \text{Diket}_2BCl + 2\,HCl.$$

Es entstehen weder Monosubstitutionsprodukte, noch lässt sich das Halogen ganz durch den Diketon ersetzen. Die Diketone reagieren in der Enolform; je beständiger diese Form ist, umso leichter tritt Reaktion ein, so mit Äthyazeton, dagegen kaum mit Natriummalonester.

Die Silikoniumsalze treten auch leicht mit Metallhalogeniden wie $FeCl_3$, $PtCl_4$, $SnCl_4$, $AnCl_3$, $ZnCl_2$ zu kristallisierten Doppelverbindungen zu-

Metallen besonders mit Nickel ausgeführt. Verf. studierte die Reduktion des heterozyclischen Pyrrols C_4H_4N nach dieser Methode und erhielt unter Ammoniakabspaltung eine wasserstoffreichere Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$, die als ein reduziertes Kondensationsprodukt, vielleicht als Hexahydroindulin aufzufassen ist. Die genaue Konstitutionsbestimmung erhofft der Verf. aus dem weiteren Studium der Reduktion des Indols und anderer ringförmiger Verbindungen wie Thiophen, Furfuran und Pyridin.

H. Grossmann.

802. Price. T. S. — „*Caro's Permonosulphuric Acid.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 53—58. 1906.

By analysing the mixture of potassium salts obtained on neutralising a solution of Caro's acid with potassium carbonate, the author has arrived at the conclusion that of the two possible formulae for permonosulphuric acid, H_2SO_5 and $H_2S_2O_9$, the former is the correct one. The table contains details of analyses, which were carried out as follows:

Permonosulphate, calculated as $KHSO_5$ or $K_2S_2O_9$ was determined by liberation of iodine from potassium iodide, and titration with thiosulphate:

Perdisulphate by measuring total oxidising power of the mixture and allowing for permonosulphate:

Potassium hydrogen sulphate by making use of the fact that a diminution of acidity occurs when permonosulphuric acid is decomposed by potassium iodide:

Potassium sulphate by difference.

Finally the amount of potassium sulphate obtained by heating a known weight of the mixture was determined, and the result compared with the theoretical value.

The results obtained agree better with the formula $KHSO_5$ than with the formula $K_2S_2O_9$ for potassium permonosulphate, and the constitution of the acid should therefore be represented by

$$\begin{matrix} O & & OH & (a) \\ & S & & \\ O & & O\cdot OH & (b) \end{matrix}$$

the (a) H atom being the one replaceable by metals.

Weight of mixture	Weight of $KHSO_5$	Weight of $KHSO_4$	Weight of $K_2S_2O_8$	Weight of K_2SO_4 in mixture	Weight of residue = a (observed)	Weight of residue if the salt is $K_2S_2O_9$ = b (calc.)	Difference (b—a)	Weight of residue if the salt is $KHSO_5$ = c (calc.)	Difference (c—a)
gm.	gm.	gm.	gm.	gm.	gm.	gm.	per cent.	gm.	per cent.
6,5058	4,2359	0,5328	0,1046	1,6325	4,3780	4,7177	7,8	4,4670	2,0
6,6272	3,6874	0,6153	0,1571	2,1674	4,6960	4,9926	6,3	4,7743	1,7
3,6015	2,3727	0,4050	0,0053	0,8185	2,3800	2,5804	8,4	2,4400	2,5
5,9990	3,2589	0,3686	0,1129	2,2586	4,3470	4,6267	6,4	4,4338	2,0

E. W. Lewis.

sammen. Jedoch sind auch einfache Salze (Ac_3Si)J, ($Dibenz_3Si$)Cl, ($Dibenz_3Si$)HSO_4 und a
bar, besonders charakteristich ist die Bildung
Reste zeigen vollkommenes Ionisationsvermög
bestimmung des Dibenzoymethansilikoniumchl
entsprechend vollkommener Dissoziation nur
der Theorie. In wässeriger Lösung werden
so dass Messungen der elektrischen Leitfähi
Die Nomenklatur der Salze ist derje
nachgebildet. (Ac_3Si)Cl bedeutet Azetylazeton
azetylazetonylsilikoniumchlorid, ($Benz_3Si$)
anstatt Tridibenzoylmethanylsilikoniumchl
Verbindung macht die Anwesenheit von
Bor und Titan wahrscheinlich, da Kohle
pflegen. Kohlenstofftitanbindungen sind
die Darstellung von Titanalkylverbindu
Reaktion nicht. Über die Einfügung
System von Werner vgl. das Origina
Teil, der zum Teil mit den Herren E
Versuche umfasst, behandelt die Rea
Benzoylazetylazeton auf Siliziumchlor
zahl von kristallisierten Additionspr
methan bildet ähnliche Verbindunge
923, 1595 u. 3207 und Habilitati
form reagiert heftig mit Azetylaze

$$3\,AcH + HSiCl_3 =$$

wie experimentell nachgewiesen
verbindungen. Die Titanonium
Additionsverbindungen zu bilden.
den Übergang zu den Verb
welche mit Azetylazeton die V
... anderen Metallchloriden

... which ...
... amination
... of protein
suitable cont...
... lysis, as is usual
... eleus of a protein is
... rated, during the first
... eleus to peptic hydrolysis
... Emil Fischer and E. Abder-
... actions of tryptic and peptic
... a tyrosine nucleus (Zeit.
... to the authors' observations on
... on proteins containing a tyrosine
... appear to indicate a reliable means of
... peptic from those of a tryptic nature,
... some light on the confused state of
... the existence of a tyrosine nucleus in
... resulting from peptic and tryptic proteolysis.

E. W. Lewis.

800 Zambonini, Ferruccio. — ... Konstitution des Ti... 291—295. 1906.

... grosse Ähnlichk... ...ver Anionen mit de... wahrscheinlichen An... Titankieselsäu...

... *zione sopra la determinazione della durezza* ... über die Bestimmung des Härtegrades ... Lett. ed Arti di Modena, Bd. 6, Serie III,

... einiger Wasser aus Quellen bei Modena hat ... früheren Ansichten zwischen den hydrotimetrischen Angaben und ... diskutiert. Die ... Bestimmung von Kalk und Magnesia beob... vom Verf. vorgenommene ist nicht zum ersten Male, sondern ... für alle die Wasser, welche grössere ... Magnesia enthalten, beobachtet worden. Verf. ... Kalk, Baryt und Magnesia enthaltenden ... dass die Reaktionsgeschwindigkeit der ... mit den enthaltenen Oxyden bei der Härte... ... spielt. Sind nur Kalk und Baryt im Wasser ... ob das ... der Seife und das Um-

801 Padoa, M. — ... *nickel ridotto* ... der Einwirku... (5), 15, p... Sabatier und ... mehrfach ...

··n nacheinander ausgeführt werden: ist aber
··htet Verf. folgendes. Wird nach Hinzu-
··geschüttelt, so wird der Schaum
·. von Baryt stabil und die
Wartet man aber nach dem
.u dem Umschütteln, so reagiert
··m Härtegrad gelangen, welcher
··n Basen entspricht.
kleineren Reaktionsgeschwindigkeit
··siumsalze im Vergleich mit Ca- oder

M. G. Levi.

· i einer 5 cm langen statt der üblichen ··pferoxydasbestschicht bei der organischen prakt. Chem. (2), 73, p. 359—373, 1906.
: Quarzes oder einer Kombination von Kupfer-
R. von Walther (Pharm. Centralhalle, 45, 5,
·iehlt der Verf. bei der Verbrennung im Sauer-
··rträger eine nur 4—5 cm lange, oxydierte und
·· kupferdrahtnetzrolle, welche mit so viel Asbest-
muss, dass sie in der Verbrennungsröhre genügend
··sen den Weg durch den Asbest zu verlegen. Die
kurzen Oxydschicht verlangt eine kürzere Verbrennungs-
··ere Verfahren. Der Verbrauch an Brennstoff und die
··h die Hitze soll gleichfalls geringer sein als bei den
··n. Eine gleichzeitige Bestimmung der Halogene und des
bei der Dennstedtschen Schnellmethode ist zwar nicht mög-
··rt das Verfahren für Kohlenstoff und Wasserstoff, wie zahl-
··analysen zeigen, in kurzer Zeit gute Werte.

H. Grossmann.

Bücherbesprechungen.

Mack, Karl. — *„Physikalische Hypothesen und ihre Wandlungen.“* ·· S. Leipzig, J. A. Barth, 1905. 1 Mk.

Durch Veröffentlichung der vom Verf. im Jahre 1904 anlässlich der ··ier des 86. Stiftungsfestes der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohen-··im gehaltenen Festrede ist einem weiteren Kreise vorzügliche Gelegenheit gegeben, die Entwickelung der physikalischen Wissenschaft in den letzten hundert Jahren in kurzen Zügen zu verfolgen und insbesondere eine richtige Vorstellung zu gewinnen von der Bedeutung der Hypothese. Aus dem Bedürfnis unseres Geistes hervorgegangen, eine ursächliche Erklärung der Beobachtungstatsachen zu finden, sucht sie einzelne, getrennt gewonnene Erfahrungen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zusammenzufassen und so schliesslich eine Quintessenz der Resultate der Forschung darzustellen. An einigen charakteristischen Beispielen, wie der Entwickelung der kinetischen Gastheorie, der Lehre vom Licht und der atomistischen Hypothese, wird in äusserst klarer Weise gezeigt, wie Experiment und Hypothese in gegenseitige Beziehung treten müssen, wie sie sich fördern und modifizieren, damit jenem Bedürfnis unseres Geistes genügt werde. Die kleine Schrift dürfte auch denen einen Genuss bereiten, die den mitgeteilten Tatsachen gegenüber keine Fremdlinge sind.

A. Becker.

808. Guarini, Em. — *„Derniers progrès du telphérage électrique.“* Une brochure in 8° de 27 p. et 33 fig. Prix 2 Fr. H. Dunod et E. Pinat, Editeurs, Paris, 1906.

M. E. Guarini a rassemblé dans cette brochure un certain nombre d'exemples caractéristiques du telphérage électrique ou transport par voie aërienne, empruntés à des installations des Etats Unis.

Cette brochure intéressera particulièrement les industriels de régions accidentéses où les chutes d'eau fournissant l'énergie électrique à bon marche permettent de compenser le prix élevé d'établissement de lignes de chemin de fer. C. Marie.

809. Lorenz, R., Dr. phil. und o. Professor fur Elektrochemie u. physikal. Chemie am eidgen. Polytechnikum in Zürich. — *„Die Elektrolyse geschmolzener Salze. III. Teil: Elektromotorische Kräfte.“* XVIII und 322 Seiten mit 75 Abbildungen im Text, 8°, Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1906. Preis geh. 10 Mk.

Das vorliegende Buch bildet den XXII. Band der von Victor Engelhardt herausgegebenen „Monographien über angewandte Elektrochemie.“ Es schliesst die schon in Band XX und XXI der „Monographien“ behandelte „Elektrolyse geschmolzener Salze“ ab.

Der von Lorenz behandelte Gegenstand ist ein theoretisch ebenso interessanter wie technisch wichtiger. Und gerade die technische Bedeutung nimmt von Jahr zu Jahr mehr zu, wie auch jeder dem Gebiete ferner stehende Chemiker deutlich erkennt. Immer mehr Betriebe entstehen, die sich ausschliesslich, vorherrschend oder nebenher mit der Elektrolyse geschmolzener Salze beschäftigen. Und auch dem Fernstehenden ist es bekannt, wie schwierig, wie ausserordentlich schwierig gerade dieses Gebiet experimentell zu bearbeiten ist. Der geeignetste Weg zur erfolgreichen Überwindung entgegenstehender Schwierigkeiten ist aber auch hier gründliche Erkenntnis der Natur der Schwierigkeiten und Störungen. Und diesen Weg gangbar zu machen, wird ohne Zweifel die vorliegende Arbeit ganz besonders beitragen. Die überaus fleissige und vollständige Zusammenstellung des bisher Erreichten und Erkannten wird nicht nur Fingerzeige geben, bereits ausgeübte Prozesse zu verbessern, sondern sie wird auch ermöglichen, das zur Aufsuchung neuer Prozesse vielfach geübte planlose Probieren durch ein systematisches Vorgehen zu ersetzen.

Das Buch zerfällt in 5 Hauptabschnitte. Im ersten, Seite 1 bis 91, werden die Polarisationserscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Gase behandelt, zunächst Geschichtliches, dann Einfluss von Temperatur, Stromdichte, Depolarisation, Zeitdauer usw. Der zweite Hauptabschnitt bespricht ebenso ausführlich auf Seite 92 bis 175 die aus geschmolzenen (oder auch nur erhitzten) Salzen aufgebauten Ketten. Der dritte Abschnitt (Seite 176 bis 235) beleuchtet den Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und chemischer Wärme (freier Energie). Im vierten Abschnitt, auf Seite 236 bis 288, sind die auftretenden Zersetzungsspannungen behandelt, und im fünften Abschnitt, Seite 289 bis 311, macht die Ionentheorie den Schluss. Gerade dieser letzte, besonders interessante Abschnitt zeigt, wie viel auf dem behandelten Gebiete in rein theoretischer Hinsicht noch zu arbeiten und zu erforschen ist, dass wir über Andeutungen und Sondierungen noch nicht hinausgekommen sind. Deshalb wird gerade dieser Abschnitt neben Zustimmung auch auf Widerspruch stossen — der sich nicht auf den Satz beschränken wird, dass der Schmelzpunkt ein isothermer Vorgang sei. F. W. Küster.

-chem. Centralblatt

1. Juli 1906. No. 13.

Physik.

. Coy. H. N. — „*The Relation between the Radioactivity and the [illegible]sition of Uranium Compounds.*“ Phil. Mag. (6), 11, p. 176 to [illegible] 1906.

Early determinations of the radioactivity of pure uranium compounds [illegible] take account of the absorption of α-rays by the uranium compound [illegible]. If the observed radioactivity of one sq. cm. of any film of maximum activity is called a, $k_1 = 2 k_2 a$, where k_1 is the total activity of 1 gm. of the uranium compound, and k_2 is the absorption coefficient for unit weight on unit area. The ratio, k, of the total activity to the uranium content of the compound is a constant, and represents the total α-ray activity of 1 gm. of pure uranium, independently of its form of chemical combination. If a is taken as unity for pure U_3O_8, k is equal to 791.

Preparation of a Standard of Radioactivity.

The author has compared the activity of U_3O_8 made by direct ignition of „chemically pure“ uranium nitrate (Kohlbaum's) with that of U_3O_8 obtained from a uranium ore, the process of purification being continued until no further change of activity occurred. Details of the process of purification are given. A standard of activity can readily be reproduced within a few tenths of one per cent. from ordinary uranium salts; the salts are purified by successive treatments with ammonium carbonate, ammonium sulphide, and barium salts. The conversion of the precipitated ammonium uranate into the oxide U_3O_8 by ignition must be done in a stream of oxygen to prevent formation of a lower oxide. About 1 gm. of the standard oxide is moistened with chloroform, and ground to an impalpable powder; this is stirred up with about 15 cc. chloroform and poured into a shallow metal dish about 7 cm. diameter; the solid is allowed to settle and the chloroform to evaporate. The total activity of 1 gm. of uranium is 791 times the observed or surface activity of 1 sq. cm. of such a film.

The Radioactivity of Uranium Ores.

The method of determining total activity, which depends upon a determination of the absorption coefficient, can only be applied to substances which have a constant absorption coefficient. This is not the case with ores, but the ratios, a, of the activity of the film of the mineral of weight w, to that of the standard film of equal area is easily determined, and from them, by extrapolation, the value of w/a for an infinitely thin film, in which no absorption occurs.

This has been done for three samples of pitchblende, one of gummite, and one of carnotite; none of them contained more than traces of thorium. The value of k_1/P, where k_1 is the total activity of unit mass of the mineral, and P the weight of uranium in 1 gm. of ore, is very nearly constant and is 3280 for uranium minerals; for equal uranium content the ores are 4.15 times as active as the pure compounds.

These results confirm the conclusions previously arrived at, viz.: that uranium is the parent not only of radium, but also of all the other

ve substances which accompany it. From the data obtained the relative vity of radium and uranium can be calculated, radium (with its ducts) is 4.25×10^6 times as active as uranium; the same ratio, culated from the maximum saturation current due to 1 sq. cm. of a ick layer of U_3O_8, determined by Rutherford and McClung, is 3.3×10^6.

W. W. Taylor.

11. **Ramsay**, W. — *„Un nouvel élément, le radiothorium, dont l'émanation est identique à celle du thorium."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 116—121.

Vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. II, No. 1389 u. Bd. III, No. 125.

Werner Mecklenburg.

812. **Becquerel**, H. — *„Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiums."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 666—669, 1905.

Verf. hat im Jahre 1903 gezeigt, dass ein Bündel von einem Radiumsalz emittierter α-Strahlen sich im Magnetfeld wie ein homogenes, aus Teilchen ein und derselben Ablenkbarkeit bestehendes verhält, dass aber die Bahn dieser Teilchen im homogenen Magnetfeld in Luft keine Kreisbahn ist, sondern vielmehr eine Kurve, deren Krümmungsradius mit der Länge der Bahn wächst. Er erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, dass das für die Bahn charakteristische Verhältnis $\frac{m}{e}$ der α-Teilchen nicht konstant sei, sondern dass die Masse m durch Neuanlagerung von Molekülen des durchstrahlten Gases kontinuierlich zunehme. Demgegenüber sind von Bragg und Kleemann und Rutherford kürzlich einige Erscheinungen beobachtet worden, die auf einen Geschwindigkeitsverlust der α-Teilchen beim Durchdringen von Materie hinzudeuten scheinen, so dass die vom Verf. gegebene Vorstellung nicht notwendig zu sein scheine. Verf. hat deshalb neue Versuche mit den α-Strahlen des Radiums angestellt, aus denen sich ergibt, dass die Ablenkung der Strahlen im Magnetfeld, auf einer photographischen Platte fixiert, ganz genau dieselbe ist, ob die Strahlen direkt auf die Platte treffen oder zuvor mehrere Schichten dünner Aluminiumblättchen durchsetzt haben. Daraus wird der Schluss gezogen, dass ein Geschwindigkeitsverlust jedenfalls den hierbei benutzten α-Strahlen nicht zugeschrieben werden könne, dass die von Rutherford beobachtete Eigenschaft wohl den besonderen Strahlen zukomme, die ein von ihm verwandter aktivierter Draht aussendet. Zum Schluss wendet sich Verf. noch gegen einige andere Vorstellungen der oben genannten Autoren, die einen Geschwindigkeitsverlust annehmen, um die Tatsache zu erklären, dass die verschiedenen Wirkungen der α-Strahlen alle in der gleichen Entfernung von der Quelle aufhören; Verf. nimmt an, dass in dieser Entfernung einfach die gesamte Strahlung absorbiert sei.

A. Becker.

813. **Becquerel**, H. — *„Sur quelques propriétés des rayons α émis par le radium et par les corps activés par l'émanation du radium."* C. R., t. 142, p. 365—371, 1906.

En comparant les trajectoires des rayons α quand ils ont traversé seulement de l'air ou de l'air et une certaine épaisseur d'aluminium, on constate un ralentissement des rayons qui ont traversé l'aluminium.

Ce ralentissement s'observe pour les rayons α du radium comme pour les rayons α des corps activés par le radium; ces expériences confirment celles de Rutherford (Philosophical Magazine, janvier 1906, p. 166).

C. Marie.

„Some Properties of the α-Rays from Radium.“ ...—176. 1906.

... of Bragg, and of Rutherford, the rays ... radium in equilibrium are complex in ...er. ... sets of rays each of which consist of particles ... range of velocity. Becquerel takes exception ... the experimental results on which they are ... that the α-particles all escape with the same velocity, ... by their passage through matter.

... now describes further experiments bearing on this point, ... of his own and of Becquerel's results, summarises his ... as follows:

1. The rays from radium in radioactive equilibrium are complex and consist of α-particles projected with different velocities.
2. The α-particles decrease in velocity in their passage through air and through aluminium.
3. The absence of increased deflexion of the rays from a thick layer of radium after passing through aluminium, observed by M. Becquerel, is a necessary consequence of the complexity of the rays.
4. The decreasing curvature of the path of the rays in air, observed by M. Becquerel, is also a necessary consequence of the complexity of the rays.
5. There is evidence of a distinct scattering of the rays from radium C in their passage through air.

W. W. Taylor.

815. Bronson, H. L. — *„The Effect of High Temperatures on the Rate of Decay of the Active Deposit from Radium.“* Phil. Mag. (6). 11, p. 143—153. 1906.

The usual methods of comparing ionization currents do not afford a satisfactory means of direct and rapid measurement. The method described fully in this paper was suggested by Rutherford, and has been found to be very convenient and accurate for all radioactive measurements attempted with it.

The arrangement differs from that ordinarily used in having one pair of quadrants of the electrometer connected not only to the testing vessel, but also to earth through a very high resistance. When the key is closed, the ionization current from the testing vessel will continue to increase the potential-difference of the quadrants until the conduction current through the resistance becomes equal to the ionization current.

Since this conduction current is proportional to the potential-difference, it follows that, when equilibrium is reached, the ionization current will also be proportional to it. If the electrometer is well adjusted, the deflexions, when small, will be proportional to the same potential-difference of the quadrants. This makes a simple direct-reading instrument.

Resistances of about 10^{11} ohms were made of amyl alcohol and carbon, but were not sufficiently constant. An ionization current was then tried in place of the conduction current through the high resistance. The possibility of doing this is due to the fact that the ionization current through a gas, subject to a constant source of ionization, is proportional to the potential-difference between the plates when the potential-difference is small.

818. Stcheglayeff, W. — *„Application de la décharge électrique par l'étincelle à l'étude de l'ionisation par le radium."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905), Physik. Sektion, franz. Teil, p. 133—142.

Die Abhandlung enthält quantitative Bestimmungen über die Beziehungen zwischen Funkenentladung und Ionisierung durch Ra-Strahlen.
Werner Mecklenburg.

819. Wien, W. — *„Über Elektronen."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 806—807, 1905.

Verf. zeigt, wie das Studium des Stromdurchgangs durch leitende Flüssigkeiten zur Annahme von Ionen führte, wie Helmholtz die chemische Anschauung der materiellen Elementarteilchen, der Atome, auf die Elektrizität ausdehnte und die Annahme machte, dass jedes Atom mit einem bestimmten Elementarquantum Elektrizität behaftet sei, und wie diese Annahme verwertet wurde, um die Tatsache der Dispersion des Lichts mit der elektromagnetischen Lichttheorie in Einklang zu bringen. Er zeigt dann weiter, wie die Untersuchungen über die Entladungserscheinungen in verdünnten Gasen aufs neue zum Auffinden positiver und negativer Teilchen führten, von denen die positiven den gewöhnlichen Ionen analog sind, während die negativen, mit ausserordentlich geringer Masse begabt, als Quanten reiner Elektrizität anzusehen sind, da ihre Masse nur als scheinbare zu betrachten ist. Auf der Voraussetzung dieser Quanten beruht die Elektronentheorie, die zwar eine grosse Vereinfachung unserer Vorstellungen bringt, die aber doch auch bedeutende Schwierigkeiten enthält, auf die kurz hingewiesen wird.
A. Becker.

820. Barus, Carl. — *„Relations of Ions and Nuclei in Dust-free Air."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905); Physik. Sektion, engl. Teil, p. 39—41.
Werner Mecklenburg.

821. Ebert, H. — *„Ionenzählungen bei Gelegenheit der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 641—647, 1905.

Die Beobachtung der totalen Sonnenfinsternis von Palma de Mallorca aus gab dem Verf. Veranlassung, sowohl auf der Hin- und Rückreise wie in Palma am Tage der Verfinsterung selbst eine grössere Reihe von Messungen des Ionengehalts mit dem von ihm konstruierten Aspirationsapparat vorzunehmen. Gemessen wurden dabei alle diejenigen Ionen, deren Wanderungsgeschwindigkeit grösser war als 0,2 cm/sek. pro Volt/cm Gefälle, und um möglichst von der Windrichtung unabhängige Resultate zu erhalten, wurde das Aspirationsrohr vertikal gestellt. Aus den Angaben des Blattelektroskops bei verschiedener Ladung des Innenzylinders des Apparats hat Verf. die im m^3 in Form von Trägern vorhandene Elektrizitätsmenge beider Vorzeichen berechnet und hieraus sowohl den Überschuss der einen Ladung gegenüber der andern als auch unter Zugrundelegung des Thomsonschen Wertes für die Elementarladung eines Trägers die Ionendichte, d. h. die Anzahl n der Ionen von dem betreffenden Vorzeichen im cm^3, ermittelt. Der Vergleich der um die Mittagszeit am 19. und 20. August 1905 in München-Schwabing erhaltenen Werte mit den vom 24. August bis 1. September im Golf von Lyon gewonnenen, zeigt für den letzteren Ort eine auffallend kleine Ionendichte bei nahezu verschwindender Unipolarität. Für München war $\overset{+}{n} = 1550$ und $\overset{-}{n} = 1250$, für den zweiten
+ —

Ort aber n = 570 und n = 530; dies wird verständlich, wenn berücksichtigt wird, dass die See an den betreffenden Tagen völlig ruhig war.

Was den Einfluss der Verfinsterung der Sonne selbst betrifft, so konnten die erhaltenen Beobachtungswerte kaum einen verlässlichen Aufschluss geben, da das Wetter an diesem Tage ausserordentlich unbeständig war und infolgedessen sehr rasch wechselnde Zerstreuungswerte auftraten. Trotzdem glaubt Verf. der Beobachtung, dass während oder unmittelbar nach der Totalität die Zahl der negativen Ionen etwa im Verhältnis von 5 : 4 zurückging, eine gewisse Bedeutung zuschreiben zu müssen. Die Erscheinung könnte dahin gedeutet werden, dass die beschattete Atmosphäre eine Abkühlung erfahren hätte, die eine teilweise Kondensation des Wasserdampfes an negativen Ionen veranlasst und infolgedessen deren Beweglichkeit vermindert haben würde. A. Becker.

822. **Bordier**, H. et **Rouch**. — „*Expériences sur les phénomènes d'entraînement et le transport des ions par l'électricité statique.*" Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905). Physik. Sektion, franz. Teil, p. 111—115. Werner Mecklenburg.

823. **Wehnelt**, A. — „*Empfindlichkeitssteigerung der Braunschen Röhre durch Benutzung von Kathodenstrahlen geringer Geschwindigkeit.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 732—733, 1905.

Die Geschwindigkeit der in Braunschen Röhren benutzten Kathodenstrahlen ist im allgemeinen so gross, dass eine deutliche Ablenkung derselben nur durch relativ starke elektrostatische oder magnetische Felder möglich wird. Um grössere Beeinflussung des Strahles zu erzielen, hat Verf. die Röhren dahin modifiziert, dass sie Kathodenstrahlen von weit geringerer Geschwindigkeit aber doch so grosser Strahldichte zu geben vermag, dass die Fluoreszenzwirkung noch genügend deutlich bleibt, um die alte Beobachtungsweise weiterhin zuzulassen. Er erreicht dies durch Auswertung der von ihm früher gefundenen Tatsache, dass solche langsamen Strahlen von glühenden Metalloxyden in Entladungsröhren emittiert werden. Als Kathode der modifizierten Röhre wird dementsprechend ein Streifen dünner Platinfolie benutzt, der durch den Strom einiger Akkumulatoren glühend gemacht werden kann. Auf dem Streifen befindet sich ein mehrere Quadratmillimeter grosser Fleck von Calcium-, Barium- oder Strontiumoxyd, und die hiervon ausgesandten Strahlen passieren, ehe sie in das Kraftfeld eintreten, ein als Anode dienendes Diaphragma. Die Röhre hat den grossen Vorteil, dass die Ströme völlig kontinuierlich sind und dass man die Geschwindigkeit der Strahlen und damit die Empfindlichkeit des Apparates durch Regulierung der Temperatur der Kathode und passende Wahl der angelegten Spannungen innerhalb 200—1000 Volt beliebig verändern kann.
A. Becker.

824. **Marx**, E. — „*Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 768—778, 1905.

Die vom Verf. ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen besteht darin, dass in einer kleinen Röntgenröhre Strahlen durch Hertzsche Schwingungen erzeugt werden, die dann durch die Wand einer zweiten evakuierten Röhre hindurch auf eine Metallelektrode auftreffen und dort Anlass zur Emission sekundärer Kathodenstrahlung geben, wenn daselbst ein negatives Potential besteht. Die Aufladung dieser Elektrode erfolgt nun synchron mit der die Röntgenstrahlung

erzeugenden Ladung durch dieselbe Hertzsche Schwingung; sie wird deshalb in äusserst kurzen Zeitintervallen, entsprechend einer halben Welle der benutzten Schwingungen, Ladungen von entgegengesetztem Zeichen annehmen. Treffen dann Röntgenstrahlen auf bei positiver Ladung, so lassen sich keine Kathodenstrahlen nachweisen; wird aber jetzt die Röntgenröhre soweit von der Auffangelektrode entfernt, bis maximale Kathodenstrahlung beobachtbar ist, entsprechend einer negativen Phase der Elektrode, so gibt der Vergleich der Wegdifferenz mit der Länge der elektrischen Welle die Zeit an, welche die Röntgenstrahlen zum Durchlaufen dieses Weges benötigten, und damit die Geschwindigkeit derselben. Wenn auch der Verf. mehr, als dies sonst üblich ist, die Schwierigkeiten der Untersuchung hervorhebt, so zeigt er damit doch, wie folgerichtiges Arbeiten entgegen allen Schwierigkeiten zum Ziele führen muss. Als Resultat findet sich innerhalb einer Genauigkeit bis auf 5 % Gleichheit der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen mit der Lichtgeschwindigkeit. A. Becker.

825. **Seitz**, W. — *„Über eine neue Art sehr weicher Röntgenstrahlen.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 756–758, 1905.

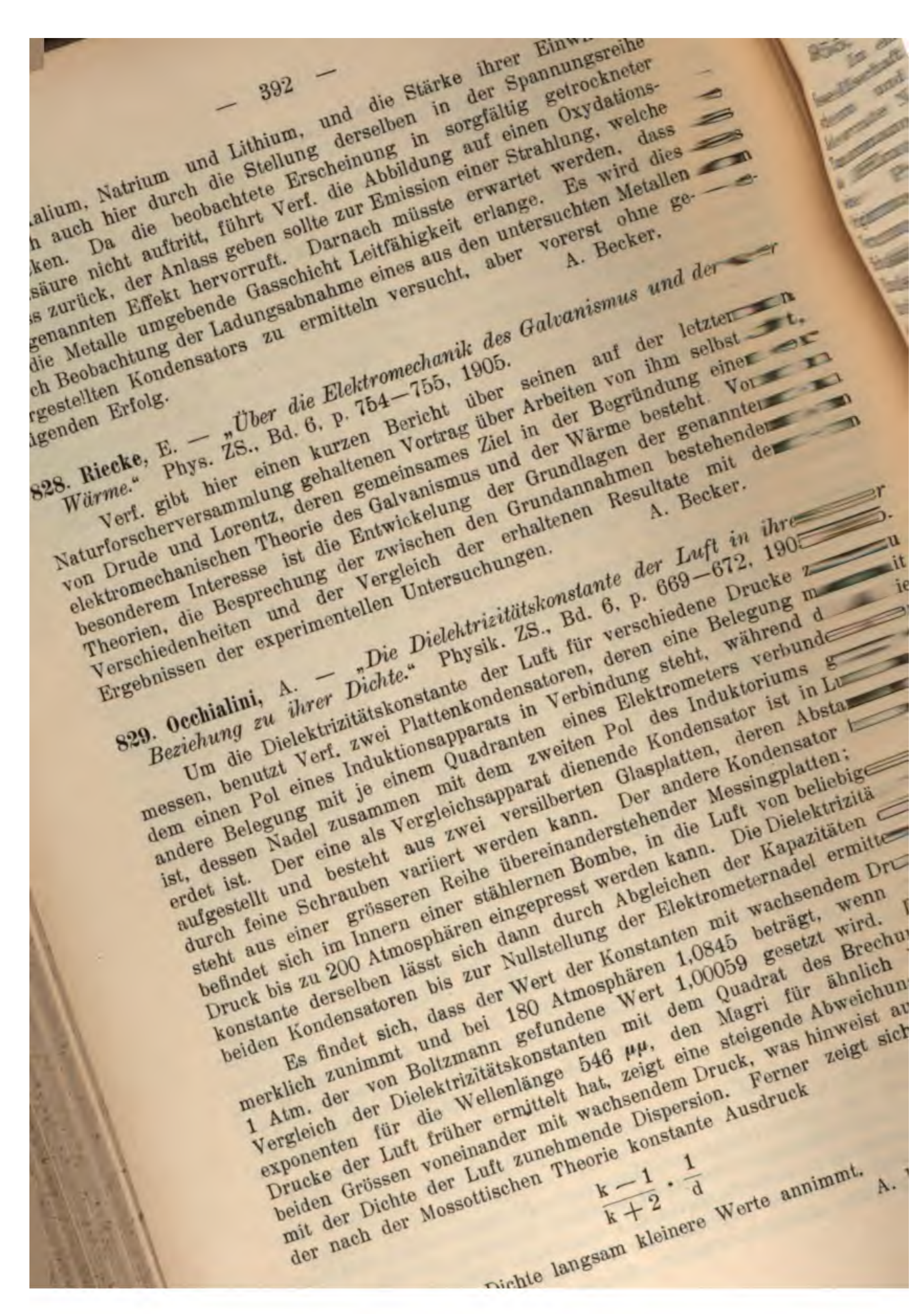
Werden an gewöhnlichen Röntgenröhren keine höheren Kathodenspannungen als etwa 30000 Volt angelegt, so können ausserhalb der Röhren kaum noch Röntgenstrahlen nachgewiesen werden. Von der Vermutung ausgehend, dass auch dann zwar noch Strahlen erzeugt würden, dass aber ihr Durchdringungsvermögen durch die Glaswand ein sehr kleines sein könnte, ersetzte Verf. einen kleinen Teil der Glaswand durch ein Aluminiumfenster von etwa 4 qmm Fläche und konnte dann tatsächlich ausserhalb der Röhre mit Hilfe der photographischen Platte noch Röntgenstrahlen nachweisen, die bei sehr niedrigen, bis zu 600 Volt, Entladespannungen erzeugt wurden. Die photographische Wirkung ist, der grossen Absorbierbarkeit der Strahlen entsprechend, eine beträchtliche; vom Magneten scheinen sie nicht abgelenkt zu werden, sie scheinen also keine Kathodenstrahlen zu sein. A. Becker.

826. **Stark**, J. — *„Der Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 761–764, 1905.

Der Verf. gibt in groben Umrissen ein Bild vom Stand der Forschung über die Elektrizität in Gasen, indem er unsere Kenntnisse über die unselbständige Strömung in Gasen, über die Natur der Kathoden- und Kanalstrahlen und über die selbständige Strömung im Spitzenstrom, Glimmstrom und Lichtbogen angibt und kurz die Probleme erwähnt, die auf diesen Gebieten noch der Beantwortung bedürfen. Es wird dann die Bedeutung dieser Forschung für die Spektralanalyse und Chemie hervorgehoben und das letzte Ziel, das zu erstreben wäre, in der Antwort auf die Frage gesehen, aus welchen Teilchen und nach welchem Plane die chemischen Atome aufgebaut sind. A. Becker.

827. **Streintz**, F. — *„Über Metallstrahlen.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 764 bis 768, 1905.

Verf. legt blanke Bleche aus Magnesium, Aluminium, Zink und Kadmium auf Jodkaliumpapier und erhält deutliche Jodbilder, die um so kräftiger hervortreten, je elektropositiver das betreffende Metall ist. Auch auf die photographische Platte ergeben sich Eindrücke, die aber erst bei viel längerer Exposition merklich werden. Ebenso wie die genannten Metalle



...alium, Natrium und Lithium, und die Stärke ihrer Einw...
...h auch hier durch die Stellung derselben in der Spannungsreihe
...ken. Da die beobachtete Erscheinung in sorgfältig getrockneter
...säure nicht auftritt, führt Verf. die Abbildung auf einen Oxydations-
...s zurück, der Anlass geben sollte zur Emission einer Strahlung, welche
...genannten Effekt hervorruft. Darnach müsste erwartet werden, dass
die Metalle umgebende Gasschicht Leitfähigkeit erlange. Es wird dies
...ch Beobachtung der Ladungsabnahme eines aus den untersuchten Metallen
...rgestellten Kondensators zu ermitteln versucht, aber vorerst ohne ge-
...igenden Erfolg. A. Becker.

828. Riecke, E. — *„Über die Elektromechanik des Galvanismus und der ... Wärme."* Phys. ZS., Bd. 6, p. 754—755, 1905.

Verf. gibt hier einen kurzen Bericht über seinen auf der letzte... Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrag über Arbeiten von ihm selbst... von Drude und Lorentz, deren gemeinsames Ziel in der Begründung eine... elektromechanischen Theorie des Galvanismus und der Wärme besteht. Vo... besonderem Interesse ist die Entwickelung der Grundlagen der genannte... Theorien, die Besprechung der zwischen den Grundannahmen bestehende... Verschiedenheiten und der Vergleich der erhaltenen Resultate mit de... Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen. A. Becker.

829. Occhialini, A. — *„Die Dielektrizitätskonstante der Luft in ihre... Beziehung zu ihrer Dichte."* Physik. ZS., Bd. 6, p. 669—672, 190...

Um die Dielektrizitätskonstante der Luft für verschiedene Drucke z... messen, benutzt Verf. zwei Plattenkondensatoren, deren eine Belegung m... dem einen Pol eines Induktionsapparats in Verbindung steht, während d... andere Belegung mit je einem Quadranten eines Elektrometers verbund... ist, dessen Nadel zusammen mit dem zweiten Pol des Induktoriums g... erdet ist. Der eine als Vergleichsapparat dienende Kondensator ist in Lu... aufgestellt und besteht aus zwei versilberten Glasplatten, deren Absta... durch feine Schrauben variiert werden kann. Der andere Kondensator ... steht aus einer grösseren Reihe übereinanderstehender Messingplatten; ... befindet sich im Innern einer stählernen Bombe, in die Luft von beliebig... Druck bis zu 200 Atmosphären eingepresst werden kann. Die Dielektrizitä... konstante derselben lässt sich dann durch Abgleichen der Kapazitäten ... beiden Kondensatoren bis zur Nullstellung der Elektrometernadel ermitte...

Es findet sich, dass der Wert der Konstanten mit wachsendem Dr... merklich zunimmt und bei 180 Atmosphären 1,0845 beträgt, wenn ... 1 Atm. der von Boltzmann gefundene Wert 1,00059 gesetzt wird. ... Vergleich der Dielektrizitätskonstanten mit dem Quadrat des Brechu... exponenten für die Wellenlänge 546 $\mu\mu$, den Magri für ähnlich ... Drucke der Luft früher ermittelt hat, zeigt eine steigende Abweichun... beiden Grössen voneinander mit wachsendem Druck, was hinweist au... mit der Dichte der Luft zunehmende Dispersion. Ferner zeigt sich... der nach der Mossottischen Theorie konstante Ausdruck

$$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$$

...Dichte langsam kleinere Werte annimmt. A. ...

Stöchiometrie.

830. Schenck, R. — *„Über die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten und der flüssigen Kristalle."* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 951 bis 955, 1905.

In einem Vortrag vor der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe gibt Verf. eine kurze Übersicht der Lehmannschen und seiner eigenen Untersuchungen über flüssige Kristalle (vgl. Referate No. 1322 und 1410, Bd. II, 1905). Er polemisiert ferner gegen Tammann und Quincke, die die flüssigen Kristalle als Inhomogenitäten resp. als Emulsionen auffassen. Während Tammann beobachtet hatte, dass seine Präparate beim Stehen Schichtenbildung aufwiesen, konnte an dem Originalmaterial Verf. nachweisen, dass diese Schichtenbildung nur von Verunreinigungen herrührt. Auch die Versuche von Bredig und von Schukowsky sowie von Coehn sprechen nicht für das Vorhandensein von Emulsionen. Hingegen sprechen viele Tatsachen dagegen: so die diskontinuierliche Änderung der Dichte und der Zähigkeit beim Übergang aus dem trübflüssigen in den isotropflüssigen Zustand (cf. die Kurven des Originals) ebenso die Schmelzdiagramme. Auch daraus, dass für den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie der Normalwert $k = 2{,}12$ gefunden wurde, lässt sich auf die chemische Einheitlichkeit schliessen. Auch könnte eine Emulsion zwar eine Aufhellung zwischen gekreuzten Nikols geben, niemals aber eine so starke Doppelbrechung wie sie bei den flüssigen Kristallen konstatiert wurde.

Die flüssigen Kristalle stehen durchaus nicht isoliert da; von den festen Kristallen zu den weichen (beim weissen Phosphor und Kampher), zu den fliessenden Kristallen, welche noch Andeutungen einer Kristallform haben, aber schon den Einwirkungen der Oberflächenspannung unter besonderen Umständen unterliegen und schliesslich zu den flüssigen Kristallen, die dieser Einwirkung völlig unterworfen sind, besteht ein vollständiger Übergang. Die Struktur der Tropfen der flüssigen Kristalle ist als Resultante einerseits der Richtungskräfte, anderseits der Oberflächenspannung gegeben.

In der Diskussion erhebt Tammann weitere Einwendungen:

1. Die bei der Beobachtung der fraglichen Flüssigkeiten zwischen gekreuzten Nikols sichtbare Felderteilung ist auf einen anisotropen Staub zurückzuführen, der sich am Deckgläschen absetzt, so dass also die Flüssigkeit keine Doppelbrechung besitzt.
2. Die schwarzen Kreuze, die Lehmann an Bildern von in Kanadabalsam eingebetteten Tröpfchen der flüssigen Kristalle beobachtet hat, sieht man auch an Bildern von isotropen Substanzen, z. B. von Luftblasen im Kanadabalsam.
3. Aus der diskontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften kann man nichts schliessen, weil eine solche sprungweise Änderung nur sehr schwer genau nachzuweisen ist.

O. Brill.

831. Lehmann, O. — *„Bericht über die Demonstration der flüssigen Kristalle."* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 955—957, 1905.

Im Anschluss an den Vortrag von Schenck (vgl. vorstehendes Ref.) hat Verf. vor der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in zahlreichen Demonstrationen die Eigenschaften der flüssigen Kristalle gezeigt und gleichzeitig auf einige Einwendungen von Tammann erwidert (vgl. oben).

ad 1. Die Doppelbrechung der flüssigen Kristalle hat Verf. nicht nur vermutet, sondern auch quantitativ bestimmt, indem er die Müllerschen Streifen im Interferenzfarbenspektrum mass.

ad 2. Die schwarzen Kreuze zeigen sich nicht nur wie bei Luftblasen in zähen Medien (infolge innerer Spannungen), sondern bei Anwendung beliebiger anderer Lösungsmittel (Öl, Benzol usw.). Dichroismus, wie ihn die flüssigen Kristalle zeigen, ist bei Reflexion an Luftblasen ausgeschlossen.

ad 3. Der diskontinuierliche Übergang der flüssig-kristallinischen in die isotropflüssige Modifikation kann unter dem Mikroskop genau beobachtet werden und auch die entsprechenden Wärmetönungen sind bekannt. O. Brill.

832. **Scheel,** K. — „*Ableitung von Formeln für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über Wasser, Eis und verdünnter Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 867—868, 1905.

Verf. hat die von Hertz für den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes als Funktion der absoluten Temperatur abgeleitete Formel dazu benutzt, den Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Wasser und Eis für Temperaturen zwischen — 50° und + 20° C. zu berechnen; der Vergleich der erhaltenen Werte mit den experimentellen Resultaten von Regnault, Juhlin und Marwin zeigt eine nahezu vollkommene Übereinstimmung derselben. Ebenso führt die Anwendung einer von Koláček für Salzlösungen abgeleiteten ähnlichen Formel auf die Berechnung des Sättigungsdrucks des Wasserdampfes über verdünnter Schwefelsäure zwischen 10° und 35° C. zu Werten, die mit den von Regnault beobachteten sehr befriedigend übereinstimmen. A. Becker.

833. **Leduc,** St. — „*Die Diffusion der Flüssigkeiten.*" Physik. ZS., Bd. 6, p. 793—795, 1905.

Es werden hier einige einfache und instruktive Versuche beschrieben, welche die ungleiche Diffusionsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit in kolloidalen Lösungen verschiedener Konzentration demonstrieren sollen. Man übergiesst beispielsweise eine Glasplatte mit Leimlösung, die eine Spur Phenolphtalein enthält, und bringt einen Tropfen Natronlauge darauf; die Diffusion zeigt sich dann an der mit der Leimkonzentration langsamer oder schneller erfolgenden Ausbreitung roter Kreise. Werden Tropfen von Kupfersulfatlösung und Ferrocyankalium in kleinen Abständen auf die Leimlösung gebracht, so bilden sich zwischen den Tropfen feste Wände aus Ferrocyankupfer aus, usw. A. Becker.

834. **Ostwald,** Wolfgang. — „*Über feinere Quellungserscheinungen von Gelatine in Salzlösungen nebst allgemeineren Bemerkungen zur physikalisch-chemischen Analyse der Quellungskurven in Elektrolyten.*" Pflüg. Arch., Bd. 111, p. 581—606, 1906.

Verf. hat in Fortsetzung seiner Arbeiten (cf. Phys.-chem. Centralbl., Bd. II, p. 651) den Einfluss von Chloriden und Nitraten auf die Quellbarkeit von Gelatine untersucht und gefunden, dass die Kurven, welche die Abhängigkeit der Quellungsstärke von der Konzentration darstellen, mehrere Maxima und Minima zeigen und nicht einem einzigen Faktor parallel gehen. Ebenso zeigt sich, wie bei den früheren Versuchen, eine vollständige Parallelität oder Spiegelbildlichkeit zwischen den Quellungskurven und Viskositätskurven derart, dass die Maxima der Quellung den Minimis der

eren Reibung entsprechen; diese Übereinstimmung ist sogar unabhängig der Konzentration der Gelatinelösung. Verf. folgert aus der Tatsache Spiegelbildlichkeit, dass Quellung und Viskosität von Kolloiden auf den-en physikalisch-chemischen Variablen beruhen müssen.

Die allgemeine Gestalt der Quellungskurven in Säure, Alkali und den ersuchten Salzen ist stets die gleiche: Minimum, geradliniges Ansteigen n Maximum und langsamer Abfall.

Diese gemeinsame Kurve lässt sich in zwei Teile teilen: Der zweite, höheren Konzentrationen gelegene, stellt eine Kurve 3. Grades dar, l zwar die physikalisch wohlbekannte Hysteresiskurve, und kann infolge-sen als ein derartiges Abhängigkeitsverhältnis mit den Elastizitäts- und onders Strukturverhältnissen der Gelatine als hinderndem Faktor gedeutet rden. Für den ersten Kurventeil wird aus verschiedenen Gründen hrscheinlich gemacht, dass hier Absorptionsverbindungen zwischen Ionen l Gelatine gebildet werden.

R. Spreckels Physiolog. Laborat., Univ. California. H. Aron.

. **Krafft**, F. — „*Die modernen Lösungstheorien in der angewandten Chemie.*" ZS. f. angew. Chem., Bd. 19, p. 327—331, 1906.

Verf. polemisiert gegen einzelne abfällige Kritiken seines Lehrbuchs Chemie, speziell gegen den Vorwurf, dass er die Theorie der elektro-schen Dissoziation nicht berücksichtigt habe. Er motiviert seine persön-e Stellungnahme gegen diese Theorie hauptsächlich damit, dass die ultate seiner Arbeiten über Seifenlösungen auch nach den Versuchen Donnan durch die elektrolytische Dissoziationstheorie nicht erklärt den könnten.

Auch gegenüber den Arbeiten über Radioaktivität nimmt Verf. eine artende Haltung ein, da nach seiner Ansicht die chemische Eigenart Radiums und der verwandten Elemente noch nicht feststeht.

O. Brill.

. **Sonstadt**, E. — „*The Attractive Force of Crystals for Like Mole-ules in Saturated Solutions.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 339—345, 906.

It is found that saturated solutions of crystallisable salts contain a er proportion of the salt when the solution is in contact with a body of stals, than when only a very small quantity of the solid substance is sent in contact with the liquid. A similar, but slighter, effect is pro-ed by the presence of a quantity of glass beads in contact with the salt tion.

The bearing of these observations upon the determination of solu-ies is pointed ont. E. W. Lewis.

. **Maillard**, L. C. et **Graux**, L. — „*Sur l'existence des bicarbonates dans es eaux minérales, et sur les prétendues anomalies de leur pression smotique.*" C. R., t. 142, p. 404—406, 1906.

En calculant d'après la composition chimique l'abaissement théorique point de congélation on trouve qu'il est d'accord avec la valeur obtenue érimentalement en supposant l'existence de bicarbonates dans les eaux diées. Les anomalies signalées n'ont pas d'existence réelle.

C. Marie.

8. **Jones**, Harry C. and **McMaster**, Le Roy. — „*On the Formation of Alcoholates by certain Salts in Solution in Methyl and Ethyl alcohols.*" Amer. Chem. Journ., 35, p. 316 etc., 1906.

The authors have measured the rise in the boiling-point of methyl alcohol produced by lithium chloride, lithium bromide and lithium nitrate, at dilutions ranging from a few hundredths normal, to somewhat more than normal.

They have made similar measurements with ethyl alcohol, using as the dissolved substances lithium chloride, lithium bromide, lithium nitrate and calcium nitrate; a wide range of dilution being employed.

All of the measurements were made by the boiling-point apparatus designed by Jones.

The molecular rise increases, in general, from the most dilute to the most concentrated solution used. In some cases the increase is large, the molecular rize in the most concentrated solutions being nearly twice the boiling-point constant of the solvent.

We interpret these results in a manner strictly analogous to that employed by Jones for explaining the abnormally great depressions of the freezing-point of water produced by so many dissolved substances. Just as there are hydrates formed in the aqueous solutions, so we believe that there are alcoholates formed in the alcohol solutions.

Jones.

839. Winther, Chr. — *„Zur Theorie der optischen Drehung."* Z. f. physik. Ch., Bd. 55, p. 257—280, 1906.

Es wird nachgewiesen, dass die Änderungen der optischen Drehung mit den gleichzeitigen Änderungen des spezifischen Volums resp. (für Lösungen) Lösungsvolums und des Molekulargewichtes aufs engste verknüpft sind. Für einzelne Stoffe (als Beispiel wird das Nicotin vorgeführt) fällt der Einfluss des Molekulargewichtes weg, und die Abhängigkeit zwischen den gleichzeitigen Änderungen der spezifischen Drehung und des spezifischen Volums resp. Lösungsvolums, wird dann durch die einfache Formel

$$\Delta[\alpha] = k\Delta v$$

ausgedrückt.

In Verfolgung dieser Tatsache wird die Hypothese aufgestellt, dass die Gleichheit der Konstanten k für den reinen aktiven Stoff (durch die Änderung der Drehung mit der Temperatur gefunden) und seine Lösungen das Nichtvorhandensein von Additionsverbindungen in letzteren beweise, während diejenigen Lösungen, für welche k andere Werte als für den reinen aktiven Stoff hat, Verbindungen zwischen diesem und den Lösungsmitteln enthalten werden.

Für diejenigen Stoffe, bei welchen auch das Molekulargewicht drehungsbestimmend wirkt, wird eine Näherungsformel

$$\Delta[\alpha] = K\Delta m_1 + K_1\Delta v$$

aufgestellt, wo m_1 die (auf die Einheit bezogene) Anzahl von einfachen Molekeln darstellt. Für die Änderung dieser Grösse mit der Temperatur wird für reine aktive Stoffe der Ausdruck

$$\Delta m_1 = k\frac{\Delta T}{TT_1},$$

wo T und T_1 die absoluten Temperaturen sind, aufgestellt und mit den Beobachtungen sehr gut übereinstimmend gefunden.

Obiger Ausdruck für die Drehungsänderung wird sodann für die Lösungen des Diäthyltartrates dazu verwendet, das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Additionsverbindungen in diesen Lösungen aufzu-

decken sowie das Molekulargewicht des reinen Diäthyltartrates bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen. Es wird gezeigt, wie die hieraus sich ergebenden Schlussfolgerungen den sonst bekannten Tatsachen aufs beste entsprechen.

Schliesslich wird eine auf die Theorie gegründete Übersicht über die Dispersionsverhältnisse der aktiven Stoffe gegeben.

Kopenhagen, Chem. Universitätslaboratorium. Autoreferat.

840. Patterson, T. S. and **Frew,** J. — „*Menthyl Benzenesulphonate and Menthyl Naphthalene-β-sulphonate.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 332 bis 339, 1906.

(Cf. Tschúgaeff, Ber. 31, p. 364 and 1778, 1898; Cohen and colleagues, Trans. Chem. Soc., 83, p. 1213, 1903; 85, p. 1262 and 1272, 1904; 87, p. 1190, 1905; also This Review Bd. II, p. 136; Bd. III, p. 207).

The molecular rotations obtained for the two esters in the solvents named are as follows:

	Menthyl benzenesulphonate		Menthyl naphthalenesulphonate	
Solvent . . .	p.	$[M]_D^{19°}$	p.	$[M]_D^{19°}$
Ethyl alcohol .	4,72	—216,1	1,84	—202,2
Benzene . .	5,014	189,9	1,019	174,8
Nitrobenzene .	7,857	194,7	2,946	144,0
„ .	18,769	192,8	8,643	144,2

Considerable variation occurs in the rotation of the two esters in different solvents but in a given solvent the naphthalene derivative has always a lower $[M]_D$ than the benzene derivative. The solvents do not exert proportionate influences on the rotations of the two compounds. The sulphonates have lower rotations than the corresponding benzoates (examined by Tschúgaeff, loc. cit. p. 1778).

The effect of temperature upon rotation is the more pronounced the greater the rotation produced by a solvent. In dilute solution the molecular rotations tend towards a common value of about —170° at higher temperatures. E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

841. Grube, G. — „*Über die Legierungen des Magnesiums mit Kadmium, Zink, Wismut und Antimon.*" (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen, XXV.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 72—92, 1906.

I. Magnesium-Kadmiumlegierungen.

Die von Boudouard bestimmte Schmelzkurve der Mg-Cd-Legierungen erwies sich als korrektionsbedürftig. Die neuen Bestimmungen ergaben die Existenz einer Verbindung MgCd. Ausser bei dieser Verbindung und den reinen Komponenten erfolgte die Erstarrung immer in einem Kristallisationsintervall. MgCd bildet mit seinen beiden Komponenten Mischkristalle; demnach bildet die Kurve der Anfangserstarrungspunkte eine fast stetige schwach gebogene Kurve, die die Schmelzpunkte von Cd (321°) und Mg (650,9°) verbindet. Von dieser entfernt sich die Kurve der Enderstarrungspunkte zuerst, berührt sie dann bei 82,19 % Cd (entsprechend der Verbindung MgCd), entfernt sich nochmals und vereinigt sich schliesslich wieder im Erstarrungspunkt der zweiten Komponente.

MgCd schmilzt bei 427° und zeigt bei 245,5° eine polymorphe Umwandlung.

Die Struktur der Legierungen von 20—95% Cd ist meist abnorm, weil sich das Gleichgewicht nicht hinreichend schnell einstellt.

II. Magnesium-Zinklegierungen.

Auch hier erwiesen sich die Angaben von Boudouard als verbesserungsbedürftig. Von den bei 700° hergestellten Legierungen wurden die Abkühlungskurven in einem Temperaturintervall von 650—250° aufgenommen. Es besteht nur eine Verbindung $MgZn_2$.

Bei Zusatz von Zink sinkt der Erstarrungspunkt des Magnesiums (650°) bis zum eutektischen Punkte von Mg und $MgZn_2$ bei 51,7%Zn*) und 344°. Sodann beginnt Abscheidung von reinem $MgZn_2$, wobei die Erstarrungskurve bis zu dessen Schmelzpunkt 595° steigt und dann wieder bis zum eutektischen Punkt $MgZn_2$—Zn bei 96,8% Zn und 368° sinkt. Hierauf steigt die Erstarrungskurve bis zum Erstarrungspunkt von reinem Zink, indem dieses als Bodenkörper auftritt. Mischkristalle sind nirgends vorhanden. Das Kleingefüge entspricht den Ergebnissen der thermischen Analyse. Beide Methoden gaben keine Andeutung für die von Boudouard angenommene Verbindung $ZnMg_4$. Über die mechanischen Eigenschaften der Legierungen vgl. das Original.

III. Magnesium-Wismutlegierungen.

Ältere Literaturangaben fehlen hier vollständig. Die Legierungen mussten bei 800° hergestellt werden.

Bei Zusatz von Wismut zu Magnesium sinkt die Erstarrungskurve langsam vom Schmelzpunkt des reinen Magnesiums (650,9°) bis zum eutektischen Punkt Mg—Bi_2Mg_3 bei 65 Gewichtsproz. Wismut und 552°. Bis dahin erfolgt primäre Abscheidung von Magnesium. Sodann tritt Bi_2Mg_3 als Bodenkörper auf und die Kurve steigt bis zu dessen Schmelzpunkt 715° (85,1% Bi in der Schmelze und Verbindung) und fällt dann steil bis zum Schmelzpunkt von Wismut (268°) herab. Ein Kurvenast, auf dem Wismut Bodenkörper ist, konnte wegen der sehr geringen Löslichkeit von Mg in Wismut praktisch nicht aufgefunden werden. Mischkristalle von Mg und Mg_3Bi_2 treten nicht auf. Das Kleingefüge entspricht den Ergebnissen der thermischen Analyse.

Mg_3Bi_2 bildet sich unter bedeutender Wärmeentwickelung; es ist stahlgrau, grobkristallinisch und brüchig; an feuchter Luft oxydiert es sich schnell.

IV. Magnesium-Antimonlegierungen.

Aus Analogiegründen war die Untersuchung dieser Legierungsreihe wünschenswert. Es zeigte sich, dass die Legierungen des Antimons mit Mg sich denen des Wismuts mit Magnesium sehr ähnlich verhalten. Auch hier ist nur eine Verbindung Mg_3Sb_2 vorhanden. Mit hinreichender Geschwindigkeit erfolgt die Bildung der Legierungen erst bei 900°. Unterhalb dieser Temperatur tritt leicht Schichtbildung ein, die erst allmählich verschwindet.

Vom Schmelzpunkt des Magnesiums (650,9°) sinkt bei Zusatz von Antimon die Schmelzkurve geradlinig bis zum eutektischen Punkt Mg-Mg_3Sb_2 bei 39,5% Sb und 627°. Sodann wird Mg_3Sb_2 allein Bodenkörper; die Erstarrungskurve steigt bis zu dessen Schmelzpunkt 961° steil an und fällt dann ebenso steil ab bis zum eutektischen Punkt Mg_3Sb_2-Sb bei

*) Gewichtsprozente.



97,5 % Sb und 594°. Hierauf steigt die Erstarrungskurve bis zum Schmelzpunkt von Antimon 630° (Abscheidung von Antimon). Mischkristalle treten nirgends auf. Mg_3Sb_2 bildet stahlgraue Kristallnadeln, die sich an der Luft oxydieren. Die mikroskopische Prüfung des Kleingefüges entsprach dem angeführten Befund. Koppel.

842. Guertler, W. und **Tammann,** G. — *„Die Silizide des Nickels."* (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen XXVI.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 93 bis 112, 1906.

Zur Aufnahme der Abkühlungskurven wurden die Legierungen im elektrischen Kurzschlussofen eingeschmolzen. Nur bei sehr hohen Siliziumkonzentrationen zeigte sich eine merkliche Einwirkung des Siliziums auf das Porzellan, wofür entsprechende Korrekturen angebracht werden mussten.

I. Legierungen von 0—33,3 Atomproz. Silizium.

Der Schmelzpunkt des Nickels (1485°) wird durch Zusatz von Silizium bis zu einem eutektischen Punkte bei 20 % Si und 1153° erniedrigt; hierbei scheiden sich Mischkristalle von Nickel mit Ni_2Si aus, die höchstens 11,6 % Si enthalten. Vom eutektischen Punkt steigt die Schmelzpunktskurve wieder bis zum Schmelzpunkt von Ni_2Si (33,3 % Si) bei 1310°, wobei Abscheidung von nickelhaltigen Mischkristallen des Ni_2Si stattfindet, die höchstens 27,6° Atomproz. Si enthalten. Die Mischungsreihe von Ni und Ni_2Si zeigt also von 11,6—27,6 % Si eine Lücke. Nach Abschrecken dieser Legierungen von 1153° an entspricht die Struktur den angegebenen Verhältnissen. Nach langsamem Kühlen dagegen zeigen nur Legierungen von 27,6—33,3 % homogene Mischkristalle, in den siliziumärmeren treten sekundäre Umwandlungen ein.

Die nicht magnetisierbaren β-Mischkristalle von 0—11 % Si gehen in magnetisierbare α-Mischkristalle über, und zwar bei immer höherer Temperatur mit zunehmendem Si-gehalt.

Die Umwandlung erfolgt in einem Temperaturintervall. Sehr dicht unterhalb des eutektischen Punktes zerfallen die gesättigten Mischkristalle mit 11,6 % Si in siliziumärmere und Mischkristalle mit 16 % Si und diese reagieren bei 1125° mit den gesättigten Mischkristallen von 27,6 % Si unter Bildung von Ni_3Si, das aus der Schmelze nicht entstehen kann.

II. Legierungen von 33,3—50 Atomproz. Silizium.

Vom Schmelzpunkt der Verbindung Ni_2Si sinkt bei Zusatz von Silizium die Schmelzkurve bis zu einem eutektischen Punkte bei 39,7 % Si und 958°, wobei primär siliumhaltige Ni_2Si-Mischkristalle abgeschieden werden. Sodann steigt die Schmelzkurve flach bis zum Schmelzpunkt von NiSi (50 Atomproz. Si) bei 999°, welches auf diesem Ast Bodenkörper ist. Bei langsamer Kühlung erleiden auch diese Legierungen sekundäre Umwandlungen, indem sich aus Ni_2Si und NiSi die Verbindung Ni_3Si_2 (40 % Si) bildet. Diese Reaktion erfolgt bei konstanter Temperatur (830°) solange NiSi mit dem an NiSi gesättigten Mischkristall reagiert (37,5—50 % Si). Im Gebiete der ungesättigten Mischkristalle (33,3—37,5 %) sinkt die Umwandlungstemperatur bis 766°.

III. Die Legierungen von 50—100 Atomproz. Silizium.

Vom Schmelzpunkt des NiSi sinkt die Schmelzkurve unter steter Abscheidung dieser Verbindung bis zum eutektischen Punkt bei 56 % Si und

972°, steigt dann unter Abscheidung von Ni_2Si_3 bis 58% Si (1022°) und weiterhin unter steter Abscheidung von Si bis zum Schmelzpunkte des Elementes bei 1458°. Das primäre β-Ni_2Si erleidet bei 950° eine Umwandlung in α-Ni_2Si_3. Doch ist die Formel Ni_2Si_3 nicht durchaus sicher.

Die Härte der langsam gekühlten Legierungen ist grösser als die der schnell gekühlten. Besonders zwischen 0 und 20° wird die Härte durch Abschrecken vermindert (Gegensatz zu Kohlenstoffstahl). Wegen Härte, Festigkeit und Schmiedbarkeit sind die Legierungen mit geringem Siliziumgehalt vielleicht technisch verwertbar. Koppel.

843. **van't Hoff**, J. H. und **D'Ans**, J. — „*Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. XLVII. Polyhalit und Krugit bei 83°.*“ Sitzungsber. der preuss. Akad. d. Wiss., Berlin, p. 412—419. 1906.

Nachdem die Grenzen für die Ca-Sulfate auf der Umrandung des Sättigungsfeldes bestimmt waren (Sitzungsber., p. 218—224, 1906), wurden die Grenzen des Existenzgebietes für Polyhalit bestimmt.

Krugit tritt als schmaler Streifen zwischen diesem und Anhydrit auf.

Die direkten Bestimmungen ergaben: Auf 1000 Mol H_2O

Polyhalit und	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$
Glauberit auf K—Y	17,3	9,2	42,3	15,2	—	—
Glauberit bei S . .	43	23,3	—	7,5	5,3	0,08
Glauberit u. Syngenit im Glaseritfeld . .	41,6	32	—	4,2	2,7	0,14
Syngenit auf F—P	40,5	36,9	—	3,1	2	0,14
Syngenit u. Pentasalz im KCl-Feld	40,3	38,2	—	2,7	0,3	0,14

Gegen 25° hat das Polyhalitgebiet ungemein an Ausdehnung zugenommen.

Durch Dampfdruckbestimmungen im Tensimeter konnte nachgewiesen werden, dass, wie vorauszusehen, die Grenze Krugit—Pentasalz—Anhydrit sehr nahe an der Grenze Polyhalit—Pentasalz—Syngenit liegt.

Ferner liegt die Grenze Krugit—Anhydrit sehr nahe an Q.

Die Anwendung der Wilsonschen Regel (Sitzungsber., p. 954, 1899) auf die Lösungen die an KCl und NaCl gesättigt sind, ergab, dass 3,4 $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ ein K_2Cl_2 in den Lösungen verdrängen.

Auch der Na_2Cl_2-Gehalt ist in gleichkonzentrierten $MgCl_2$- oder $CaCl_2$-Lösungen derselbe. D'Ans.

844. **Jaenicke**, A. — „*Über die Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser.*“ ZS. f. angew. Chem., Bd. 19, p. 7—14, 1906.

Die Arbeiten vant Hoffs (vgl. „Die Bildung ozeanischer Salzablagerungen“, Braunschweig 1905) und seiner Schüler über das obige Thema werden zusammengestellt und in klarer Weise an der Hand von Diagrammen erläutert. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. O. Brill.

845. **Parsons**, Charles L. and **Robinson**, W. O. — „*Equilibrium in the System Beryllium Oxide, Oxalic anhydride and Water.*“ J. Amer. Chem. Soc., 28, p. 555, etc. 1906.

...ndertaken to determine whether or not the basic ...r (Kgl. Svenska. Akad. Handl., 12, 51) were ... other compounds of the system. ... by convertion into the basic acetate ...recrystallizations from glacial acetic acid

...$_4$ · 3 H_2O was prepared by crystallization ... The crystals are orthorhombic and the salt ... temperatures. The monohydrate was obtained ...drate to a constant weight at 100°. Carbon dioxide ... the anhydrous salt could be obtained. The acid ... Rosenheim and Woge (ZS. f. anorg. Chem., 15, ... not be obtained although crystals of pure oxalic acid and ... oxalate were repeatedly separated from the same solution. At ...olution one mol BeC_2O_4 will dissolve about $^1/_2$ mol BeO from the ...xide. In concentrated solution the ratio

$BeO : C_2O_3$ is about 2,85 : 1.

Mixtures of the components BeO, C_2O_3 and H_2O were shaken in a thermostat at 25° until equilibrium was reached when analysis showed that both the mother liquors and the precipitates varied in composition. In the precipitates the ratio $BeO : C_2O_3$ always exceeded 20 : 1 and the water was in excess of that called for by the hydroxide. Hence it appears that the basic oxides are not definite compounds but solid solutions of the normal salt in the hydroxide.

In conclusion the authors state that the so called basic chlorides, nitrates, sulphites, selenates, tartrates, &c. mentioned in chemical literature as made in the presence of water are probably all solid solutions of the corresponding normal salt in the hydroxide. Authors.

846. Farup, P. — „*Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 231—251, 1906.

Durch Elektrolyse einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Azobenzol wurde die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit an rotierenden Platinelektroden von der Konzentration des zu reduzierenden Körpers (Azobenzol), von der Rotationsgeschwindigkeit der Kathode und von der Zusammensetzung des Lösungsmittels festgelegt.

Bei konstant gehaltener und kleiner Tourenzahl ist die Reduktionsgeschwindigkeit für mässig konzentrierte Lösungen (0,07 — bis 0,025 — normal) sehr nahe proportional der Konzentration. Für verdünnte Lösungen dagegen ist ein ausgesprochenes Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Verdünnung erkennbar.

Bei konstanter Konzentration steigt die Reduktionsgeschwindigkeit mit der Tourenzahl anfangs rasch; das Ansteigen wird aber allmählich schwächer, bis die Reduktionsgeschwindigkeit bei etwa 5000—6000 Umdrehungen pro Minute scheinbar eine obere Grenze erreicht hat.

Die Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit mit steigenden Tourenzahlen ist abhängig von der Konzentration, und zwar steigt sie bei einer verdünnteren Lösung stärker als diejenige bei konzentrierteren Lösungen. Unter Berücksichtigung der Rührgeschwindigkeit kann man die Geschwindigkeitsgleichung folgendermassen schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n.$$

Hier ist n ausser von der Konzentration auch von der Rührgeschwindigkeit abhängig. Für mässig konzentrierte Lösungen und Rührgeschwindigkeit 0 ist er sehr nahe gleich 1. Ferner nimmt n mit zunehmender Rührgeschwindigkeit allmählich ab, passiert bei 300—1000 Umdrehungen pro Minute, je nach der Versuchsanordnung, den Wert $^2/_3$ und nimmt weiter ab, bis die Geschwindigkeit der Reduktion bei einer Tourenzahl von 5000 bis 6000 etwa der Wurzel aus der Konzentration proportional ist.

Mit steigender Natriumhydroxydkonzentration nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit etwas ab. Ob die Lösung etwas mehr oder weniger Wasser enthält, hat sehr wenig Einfluss.

Bei kleinen Tourenzahlen lässt sich der Reduktionsvorgang nach der Nernstschen Theorie über Reaktionen in heterogenen Systemen, als ein Diffusionsproblem behandeln. Bei sehr hohen Tourenzahlen dagegen liegt die Sache nicht so einfach, und bevor man an die Diskussion der diesbezüglichen Versuchsergebnisse herantreten kann, ist erstens die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten von Azobenzol erforderlich, und zweitens ist es notwendig, Anhaltspunkte über die Abnahme der Diffusionsschicht mit steigender Rührgeschwindigkeit zu gewinnen. Was den Diffusionskoeffizienten für Azobenzol betrifft, so würde man natürlich durch Berechnung zu einem Annäherungswerte kommen, dessen Genauigkeit zwar für gewisse, aber wahrscheinlich nicht für alle Zwecke ausreichend ist. Durch Anwendung eines solchen berechneten Wertes hat sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der von Brunner berechneten Grösse der Diffusionsschicht herausgestellt. Zu dem Zwecke der Bestimmung der Abnahme der Diffusionsschicht mit steigender Rührgeschwindigkeit muss man von einer Reaktion Gebrauch machen, die mit genügender Geschwindigkeit verläuft. Depolarisatoren von dieser Art stehen uns zur Verfügung, und in dem Prinzipe des Reststroms haben wir nach Nernst eine Methode, die eine einfache Berechnung dieser Verhältnisse gestattet.

Christiania, Universitätslaboratorium. F. Warschauer.

847. **Kanitz**, Aristides. — „*Über Pankreassteapsin und über die Reaktionsgeschwindigkeit der mittelst Enzyme bewirkten Fettspaltung.*" ZS. f. physiol. Ch., Bd. 46, p. 482—491, 1906.

Verf. findet aus seinen Versuchen über den zeitlichen Verlauf der Spaltung von Olivenöl durch Pankreassteapsin, dass die Beziehung $\frac{x}{\sqrt{\vartheta}}$ annähernd konstant ist, wo x die gespaltene Menge, ϑ die Minutenzahl bedeutet. Theoretische Überlegungen führen Verf. aber zu dem Schlusse, dass eigentlich die Beziehung $\frac{x}{\vartheta}$ konstant sein müsste: Das System ist ein heterogenes; der Spaltungsvorgang beruht in einer Wasseraufnahme und wird mit einer gewissen Geschwindigkeit in der Wasserphase ablaufen; die in der Zeiteinheit zersetzte Menge wird nur von der Konzentration des jeweils unzersetzten Fettes in der Wasserphase abhängen. Diese wird aber konstant bleiben, da man annehmen darf, dass das bei der Spaltung aus der Lösung entfernte Fett durch in Lösunggehen neuen Fettes sofort wieder ersetzt wird. Dieser Ersatz muss schnell genug vor sich gehen, da die Spaltung keineswegs rasch verläuft. Auch die Versuche anderer Autoren mit Pankreassteapsin sprechen, wie Verf. aus ihren Versuchen berechnet, mehr für eine Konstanz von $\frac{x}{\sqrt{\vartheta}}$ als von

$\frac{x}{\vartheta}$, dagegen weisen Versuche von Zellner mit dem fettspaltenden Ferment des Fliegenpilzes auf eine Konstanz von $\frac{x}{\vartheta}$ hin. Verf. nimmt an, dass in den Fällen, wo sich nicht die Konstanz der theoretischen Formel ergibt, ein vorläufig nicht ersichtlicher „Nebenumstand" die Reaktion wesentlich beeinflusst. H. Aron.

848. **Guerrini**, G. — „*Über die Gleichgewichte zwischen Eiweisskörpern und Elektrolyten. II. Mitteilung: Über die Fällung des Eieralbumins durch Natriumsulfat.*"*) ZS. f. physiol. Ch., Bd. 47, p. 287—293, 1906.

Verf. bestimmt ähnlich wie Galeotti bei der Ammonsulfatfällung von Eieralbumin in der ersten Mitteilung (Phys. Centralbl., Bd. II, p. 469) die Konzentration von Wasser, Na_2SO_4 und Albumin in Niederschlag und Lösung bei der Fällung von Eieralbumin durch Natriumsulfat. Versuche, die Isothermen zu ermitteln, die sich auf nicht gesättigte und einen Eieralbuminniederschlag haltende Na_2SO_4-Lösungen beziehen, misslangen, da die Isothermen ganz kurz waren und es deshalb praktisch unmöglich ist, Punkte derselben zu erhalten.

Dann bestimmte Verf. das dreiphasische System:
Eieralbuminniederschlag,
$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ (Dekahydrat),
Eieralbumin $+ H_2O + Na_2SO_4$,
indem er völlig klare Albumin-Na_2SO_4-Lösungen verschiedenster Konzentration mit einem kleinen Dekahydratkristall impfte, wobei sich Albuminflocken bildeten und Kristalle absetzten, und nach Aufbewahrung bei bestimmter Temperatur in der Lösung die Menge des Na_2SO_4, H_2O und Albumin durch Wägung ermittelte.

Für die Temperatur von $+ 18.5^0$ C. und $+ 17^0$ C. konnte Verf. auf einfachem Wege die Isotherme konstruieren, indem er die Konzentration des Albumins auf die Ordinate, die des Sulfats auf die Abszisse auftrug.

Hierdurch ergibt sich, dass Albumin- und Na_2SO_4-Konzentration mit Kontinuität variieren, eine überraschende, mit der Phasenregel im Widerspruch stehende Tatsache, die Verf. erklären will entweder daraus, dass die analytisch gefundenen Isothermen labile sind oder dass es sich nur um Pseudogleichgewichte handelt.

Inst. f. allg. Patholog., Neapel. H. Aron.

849. **Euler**, H. u. A. — „*Zur Kenntnis der Zuckerbildung aus Formaldehyd.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 39—45, 1906.

Die Verff. untersuchen die Fähigkeit von Basen, Formaldehyd zu Zucker zu kondensieren.

Als Versuchtemperatur wird 100^0 gewählt.

Sie zeigen, dass man mittelst jeder Base, auch den „schlecht kondensierenden", Formaldehyd zu Zucker kondensieren kann.

Nur muss man die Konzentration der Formaldehydlösung im Verhältnis zur Konzentration der Basen hinreichend klein wählen. Das Gebiet der geeigneten Basenkonzentration wird dadurch bestimmt, dass einerseits zu geringe Mengen der Basen zur Sättigung der Ameisensäure

*) Die Zahlenangaben der ersten Tabelle der Arbeit, p. 287, müssen auf einem Irrtum beruhen. Ref.

[illegible] den grösstmög-
[illegible] bestimmten chemi-
[illegible] der als das mecha-
[illegible] bezeichnet wird. Derselbe
[illegible] des sich verwandelnden
[illegible] angewandt, bei denen
[illegible] änderung bestimmter Gas- oder

Dampfmassen geleistet wird, ergibt, dass der zu erzielende Arbeitsertrag wesentlich bestimmt wird durch das Verhältnis des End- zum Anfangsvolumen der Gasmassen. Je kleiner insbesondere das Anfangsvolumen gemacht werden kann, desto günstiger der Nutzeffekt. Die Vereinigung der reagierenden Stoffe, Brennstoff einerseits, Sauerstoff anderseits, muss dementsprechend in möglichst kleinstem Volumen vor sich gehen. Verf. schlägt vor, dass der Sauerstoff nicht gasförmig, sondern chemisch gebunden, z. B. in Form von Oxyden, Verwendung finde. Eine praktische Ausführungsform wäre die, dass flüssige Brennstoffe in glühendes Kupferoxyd hineingepresst werden, so dass die bei der Verbrennung entstehenden Gase das denkbar kleinste Anfangsvolumen besitzen. Das reduzierte metallische Kupfer wäre dann durch den Sauerstoff eines durchgeblasenen Luftstroms wieder in Oxyd zu verwandeln. A. Becker.

854. **Aufhäuser**, D. — „*Zur Praxis der kalorimetrischen Heizwertbestimmung mittelst der Bombe.*" ZS. f. angew. Chem., Bd. **19**, p. 89 bis 92, 1906.

Die Strahlungskorrektur bei der Bestimmung von Verbrennungswärmen ist geringer geworden, seitdem man beginnt, die Bomben in dünneren Wandstärken herzustellen. In der Regel arbeitet man zur Bestimmung der Endtemperatur mit der Rumfordschen Kompensation. Verf. hat nun gefunden, dass die Formel von Regnault-Pfaundler für die Berechnung der Strahlungskorrektur aus dem Gang des Thermometers, vor und nach dem Versuch besser durch folgende Formel zu ersetzen ist:

$$\Sigma \Delta \vartheta = s\left(n - \frac{v + n}{6}\right),$$

worin $\Sigma \Delta \vartheta$ die Strahlungskorrektur, s die Dauer des Hauptversuchs, v der Wärmeaustausch während des Vorversuchs, n während des Nachversuchs sind.

Um die grosse Metallmasse der Bombe auf $0{,}1^0$ zu temperieren, empfiehlt Verf. namentlich für Wasserwertbestimmungen eine elektrische Heizspirale zu verwenden, für die man die Temperaturerhöhung, die sie pro Zeiteinheit bei konst. Strom im Kalorimeter hervorbringt, durch einen Vorversuch feststellt. Man füllt die Bombe mit kälterem Wasser, das man dann durch Eintauchen der Spirale während einer gemessenen Zeit auf die gewünschte Temperatur bringt. O. Brill.

Elektrochemie.

855. **Veley**, V. H. — „*A Modified Form of Apparatus for the Determination of the Dielectric Constants of Non-Conducting Liquids.*" Phil. Mag. (6), 11, p. 73—81, 1906.

The method described differs from that usually employed in keeping both resistances constant, and varying one capacity concomitantly with the other, as also in measuring the capacities in terms of a length according to the principle that c e t e r i s p a r i b u s the capacity of a condenser varies inversely with the distance between the metallic plates, provided that such distance is small relatively to the area of the plates.

Each condenser consists of a gilt nickel dish 46 mm. deep and 70 mm. diameter, and a gilt dish about 58 mm. diameter, and 5 mm. thick, provided with a vertical metal spindle 56 mm. long. By means of a metal T-piece and a glass rod, the spindle was connected to a metal

slide working between two upright metal pillars, and actuated by a micrometer screw.

In actual working, the alteration of capacity due to the variation in effective area of the spindle, amounted to about 1 per cent. on an average, the maximum variations in the readings also amounted to 1 per cent. Details are given of the liquid resistances, inductoria, and telephone employed in the measurements.

The dielectric constants of certain organic liquids were determined in order to test the accuracy of the method. The results are:

1. Benzen, $K = 2{,}27$ at 17^0 C. (Nernst 2,258, Thwing 2,310).
2. Carbon tetrachloride, $K = 2{,}049$ at $12{,}5^0$ C. (Drude 2,18 at 17^0 C., Turner 2,20 at 14^0 C.).
3. Ethylen dichloride, $K = 11{,}29$ at 17^0 C. (Turner 10,98).
4. Monochlorobenzen, $K = 10{,}95$ at 10.8^0 C.

In conclusion, the author emphasises the necessity of careful purification of organic halogen compounds before determining their dielectric constants; for instance, a sample of ethylen dibromide, of correct melting- and boiling-point, could not be purified so as to give a constant dielectric constant. W. W. Taylor.

856. Müller, Wolf Johannes. — „*Über das anodische Verhalten von Zink und Mangan.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 755—763, 1905.

Verf. bestimmte die EMK. von anodisch beladenen Zink- und Manganelektroden (die Polarisation) gegen eine Normalelektrode von Platin in gesättigter Cr_2O_3-Schwefelsäurelösung. Als Elektrolyten dienten neutrale, angesäuerte oder alkalische Lösungen von Natriumsulfat und Natriumphosphat von verschiedenen Konzentrationen. Die Resultate, die in zahlreichen Tabellen und Kurven wiedergegeben sind, sind folgende: In den angesäuerten Lösungen (beim Zink auch in den neutralen Natriumphosphatlösungen), sowie in den Lösungen, bei denen die Konzentration der zugesetzten Natronlauge unter $^1/_{100}$ n war, fand normale Polarisation satt; beim Rückgang mit der Stromstärke werden ungefähr dieselben Werte erhalten wie beim Aufsteigen. Diese Fälle sind zugleich solche, bei denen das Metall mit seiner kleinsten Wertigkeit in Lösung geht. Anormal war die Polarisation bei Zink in alkalihaltigen schwefelsauren Lösungen; die Stromspannungskurve zeigt hysteretischen Verlauf, doch erfolgt die Einstellung der Potentiale momentan. Anders in den Fällen von Zink in alkalischen Lösungen von Natriumphosphat, sowie von Mn in allen alkalischen Lösungen. Hier braucht die Polarisation zu ihrer Ausbildung eine bestimmte Zeit (wie namentlich aus den Kurven des Originals hervorgeht). Hier liegen offenbar Passivitätserscheinungen vor, die an das Verhalten von Pb in Schwefelsäure bei anodischer Behandlung erinnern.

Nach der Passivitätstheorie des Verfs. ist der primäre Vorgang der Passivierung eine Änderung im Wertigkeitszustand der Metalls selbst. Von den beiden Metallmodifikationen ist die aktive beständig, während die andere einen Zwangszustand darstellt. Für das passive Zn kann man Vierwertigkeit annehmen, für das passive Mn lässt sich die Wertigkeitsstufe vorläufig nicht feststellen. Dass die verschiedenen Anionen verschieden wirken, lässt sich durch diese Theorie nicht erklären. Dass die kleinsten Mengen H·-Ion genügen, um das Metall zu aktivieren, lässt sich deuten, wenn man annimmt, dass die äusserste Metallschicht der Wertigkeitsstufe entspricht, die mit den Anionen am leichtesten reagiert, während

andererseits die anodische Beladung die Bildung der höchsten Wertigkeitsstufe begünstigt. In einem Lösungsmittel, das stark anodisch depolarisiert und möglichst wenig H·-Ionen enthält, wird sich also Mu am leichtesten spontan passivieren. Das geschieht tatsächlich in einem Gemisch von conc. H_2SO_4 und conc. HNO_3. O. Brill.

857. **Suárez Inclán**, Aurelio. — *„Sobre la variación de la conductibilidad con la temperatura de las disoluciones de NaCl y KCl."* (Über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von NaCl- und KCl-Lösungen von der Temperatur.) An. de la Soc. esp. de fis. y quim., Bd. IV, p. 94—98, Madrid. 1906.

Die Resultate sind in folgenden, der Originalabhandlung entnommenen Tabellen wiedergegeben.

I. Chlorkaliumlösungen:

Auf ein Molekül KCl kommen

11,85 Mol. H_2O		23,70 Mol. H_2O		35,55 Mol. H_2O		47,40 Mol. H_2O	
Temp.	Mol. Leitfähigk.	Temp.	Mol. Leitfähigk.	Temp	Mol. Leitfähigk.	Temp.	Mol. Leitfähigk.
3°	0,00003531	2°	0,00006603	4°	0,00006484	2,5°	0,000066785
11,3°	6958	8°	7731	9,3°	8240	10,3°	79643
19,5°	8008	19°	9543	20,2°	9969	19,4°	96134
33°	9777	33,3°	12162	32,9°	12090	33,2°	12259
40,8°	10981	40,5°	13366	41,8°	13647	41,5°	14195
50°	12002	51,2°	15016	49,3°	14517	50,3°	15474
58,2°	12976	61°	16503	59°	16214	60,1°	16532
70°	14128	69	17863	68,6°	18046	68,5°	18850
78,3°	14984	77,5°	19404	78,3°	19307	78,6°	20522
89°	15855	89,3°	20944	87,1°	21290	87°	22154
94°	16781			94,5°	22199	94°	23920

II. Chlornatriumlösungen:

Auf ein Molekül NaCl kommen

17,73 Mol. H_2O		26,52 Mol. H_2O		35,36 Mol. H_2O.	
Temperatur	Mol. Leitfähigkeit	Temperatur	Mol. Leitfähigkeit	Temperatur	Mol. Leitfähigkeit
2°	0,000039994	1,5°	0,000044031	1°	0,000046648
10°	50126	10°	56644	9,8°	57959
20,5°	62726	19°	67598	19,2°	69070
33,4°	76092	34°	90331	31,2°	85209
43,8°	85309	42°	95887	40,5°	100867
52°	96325	51,2°	104499	49,5°	11037
60,5°	108475	61,6°	12565	58,1°	127268
71,5°	124966	70,5°	14042	70,5°	15333
81,1°	152749	79°	15343	79°	15980
89°	165025	88°	17529	87,2°	18114
96°	181007			97°	20057

Das von Arrhenius gefundene Maximum der Leitfähigkeit tritt innerhalb der vom Verf. innegehaltenen Temperaturgrenzen nicht auf, wohl aber

slide working between two upright
meter screw.

In actual working, the altera
effective area of the spindle, amou
the maximum variations in the
Details are given of the liqui
employed in the measurements.

The dielectric constants o
in order to test the accuracy of

1. Benzen, K = 2,27 at 1
2. Carbon tetrachloride, K
Turner 2,20 at 14° C
3. Ethylen dichloride, K
4. Monochlorobenzen, K

In conclusion, the auth
fication of organic halogen c
constants; for instance, a sa
and boiling-point, could not
constant.

856. Müller, Wolf Johann
und Mangan." ZS. f.

Verf. bestimmte die
elektroden (die Polarisation
sättigter Cr_2O_3-Schwefelsä
gesäuerte oder alkalische
von verschiedenen Konzen
bellen und Kurven wieder
Lösungen (beim Zink au
wie in den Lösungen,
lauge unter $^1/_{100}$ n war
gang mit der Stromst
beim Aufsteigen. Die
mit seiner kleinsten W
sation bei Zink in
spannungskurve zeigt
der Potentiale momen
Lösungen von Natriu
Hier braucht die
namentlich aus den
Passivitätsersch
säure bei anodis

Nach der P
Passivierung ein
den beiden M
andere einen Z
Vierwertigkeit
stufe vorläufig
schieden wirk
kleinsten Men
deuten, wenn
stufe entspric

htete Wende-
n. Er
rhalb

hemie im
1513, 1553 bis

wichtigeren Arbeiten
O. Brill.

n von Castner zur Ge-
ktrochem., Bd. 11, p. 609

etwa 1 Amp./qcm, langsamer
KCl-Konzentration der Lösung
der hohen Stromausbeute von über
kann in der beschriebenen Form für
empfohlen werden.
u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.
F. Warschauer.

chemische Zusammensetzung der Nickel-
son-Akkumulator." ZS. f. Elektrochem.,

trodenmasse nicht zum Ziele führen würde,
Oxyden vorliegen kann, versucht Verf. zu-
es sich handelt, rein chemisch darzustellen.
das endlich durch Oxydation eines elektro-
Nickelblechs mit Hilfe eines Chlorstroms in al-
gegen Zink 1,79 Volt zeigt in genügender Überein-
1,757 der reinen Akkumulatorplatte. Auch
Nickelsalzlösungen abgeschiedene Nickeloxyd
doch verhindert die in der Nähe der Anode
chliche Bildung des Oxyds. Erst nach Über-
keit, indem eine rotierende Anode angewendet
durch beständiges Eintropfenlassen von Alkali
gelingt es, die für die Analyse des Oxyds not-
stellen. Der Wassergehalt wechselt, aber da das
Sauerstoff zu Nickel konstant 7.4 erhalten wird
so ist die Zusammensetzung des Oxyds zweifel-
gestellt. Durch genaue Potentialmessungen wird
zeigt, dass das so dargestellte Ni_2O_3. aq. mit der
Akkumulatorelektrode tatsächlich identisch ist.
O. Brill.

Photochemie einschl. Photographie.

Studies on Fluorite." Amer. Acad. Proc., Vol. 41.

The Fluorescence of Fluorite.
given include those already reviewed in this Journal (2,
plates of photographs on a larger scale, showing the
of fluorescence emitted by fluorite and their great

the sharp line spectra usually supposed to be characteristic of gases and vapors.

II. The Thermo-luminescence of Fluorite.

[illegible] measurements of the wave-lengths of sharp lines and diffuse bands [illegible] spectra of the light emitted by two specimens of fluorite from [illegible] different localities show a number of lines common to both. One [illegible] the fluorites emitted bright green light on being heated, and the other [illegible] bright purple light under the same conditions. It is shown that while the diffuse bands which form the larger part of the light emitted are entirely different in the two cases, many sharp lines are common to both spectra. These sharp lines do not belong to any known element, with the possible exception of a line at λ 5893, which coincides with the mean of the two sodium lines.

There appears to be no doubt that these thermo-luminescence spectra are composites, each due to two different sources, one of which gives rise to the diffuse banded portion of the spectrum, and the other of which gives rise to sharp lines like those usually associated with incandescent gases. This latter source is common to the two fluorites.

III. Gaseous and Liquid Inclusions in Fluorite.

Analyses are given of the gases produced by heating fluorites from various sources to temperatures varying from 280° to a low-red heat; the gases being pumped out by means of a mercury vacuum pump. The gas evolved shows varying proportions of carbon dioxide, oxygen, carbon monoxide, hydrogen and nitrogen. No gases of the helium group were found.

The liquid distillate consists almost entirely of water, slightly brown from the presence of organic impurities. No new substances were found nor do these analyses give any clue to the presence of impurities which might explain the phenomena of fluorescence and thermo-luminescence in these fluorites.

There seems to be abundant evidence that the color of fluorite is due to organic impurities, and a suggestion for a solution of this long-disputed question is offered. White fluorites often show as large content of organic impurities as deeply colored ones, but an organic impurity may just as well be white as colored. From this point of view the contradictory results of the past fifty years can be reconciled to a large extent.

Author.

862. Stark, J. — *„Der Dopplereffekt bei den Kanalstrahlen und die Spektra der positiven Atomionen.“* Physik. ZS., Bd. 6. p. 892—897. 1905.

Nach Ansicht des Verf. sind es die positiven Atomionen eines chemischen Elements, welche dessen Linienspektra emittieren, während das System positives Restatom — negatives Elektron, das sich bei Wiedervereinigung von positiven Restatomen mit negativen Elektronen zu neutralen Atomen bildet, der Träger des Bandenspektrums sein soll. Da nun die Teilchen der Kanalstrahlen nach Wiens Untersuchungen als positiv geladene chemische Atome oder Atomgruppen anzusehen sind, so ist nach vorstehendem zu vermuten, dass das von den Kanalstrahlen in evakuierten Röhren emittierte Licht zum Teil ein Linienspektrum besitzt, das die positiven Teilchen zum Träger hat, zum Teil ein Bandenspektrum, das auf die im leitenden Gas vor sich gehende Wiedervereinigung zurückzuführen wäre. Da weiterhin die Kanalstrahlen mit verhältnismässig grosser Geschwindigkeit sich fort-

...linien der Dopplereffekt zu erwarten ... beobachteten Linien eine von der ... Teilchen und der Ätherwellen abhängige ... müssten gegenüber den Linien, die ... gerichtete Beobachtung erhalten werden. ... vorliegenden Veröffentlichung die Resultate dement... Wasserstoff mitgeteilt, die zeigen, dass auf ... zerlegten Kanalstrahlenlichts benutzten ... der Tat eine Verschiebung der Linien im er... während das gleichzeitig erscheinende Banden... geringeren Geschwindigkeit seiner Träger diesen ... Anschluss daran bespricht Verf. kurz die ab... über den Gegenstand und weist darauf hin, ... geführte Beobachtung des Dopplereffekts an Kanal... Methode sei, die Spektra der Atomionen zu

A. Becker.

... *Emissionsspektrum des Auerstrumpfs.*" Physik. ... 1905.

... bekannt, dass sowohl die sichtbare Strahlung ... seine Emission sehr langer Wellen einen unver... seiner Gesamtstrahlung ausmacht. Daher ist ... gkeit des Emissionsvermögens von der Wellen... Beobachtung zugänglichen Spektrum zu kennen. ... mit Spiegelspektrometer und linearer Thermo... Gebiets von $\lambda = 0{,}45$ bis $18\ \mu$ ausgeführt. Es ... Gesamtstrahlung des Auerstrumpfs nur $^1/_{32}$ von der... Körpers von gleicher Temperatur (1800° absolut) ... Blau und im Gebiet der längsten benutzten Wellen ... nur wenig geringer ist als dasjenige des schwarzen ... gen nimmt dasselbe stark ab und beträgt zwischen ... is 2, zwischen 2 und $4\ \mu$ sogar weniger als 1 % des

A. Becker.

... — „*Ein Demonstrationsversuch zum Nachweis ultraroter* ... sik. ZS., Bd. 6, p. 676—677, 1905.

... — „*Erwiderung hierauf.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 35—36.

... obigen Aufschrift hat Herr Giesel im Jahre 1903 einen ... Nachweis ultraroter Strahlen beschrieben, der darin besteht, ... Bogenlicht kräftig zur Phosphoreszenz erregter Zinksulfid... Zwischenschalten einer dünnen Hartgummiplatte und einiger ... absorbierender Gegenstände nochmals bestrahlt wird. Dabei ... ren von ultraroten, durch das Hartgummi hindurchgetretene... getroffenen Stellen des Schirms Auslöschung, während an den ... schatteten Stellen die Phosphoreszenz bestehen bleibt. Verf. dieser ... ersten Notiz hebt hervor, dass dieser Versuch von ihm selbst ... und seinerzeit Herrn Giesel brieflich mitgeteilt worden sei, ohne ... von letzterem erwähnt worden wäre.

... err Giesel bemerkt hierzu, dass die früher beschriebene Anordnung ... sentlichen von ihm selbst herrühre und dass nur das Einschalten ... Jenenser Blauglases an Stelle des von ihm vorher benutzten Kobalt... zwischen Lichtquelle und Phosphor einem Vorschlag des Herrn ... ams entspreche. Er kann diesen Vorschlag nicht für so wesentlich

halten, dass darauf der Anspruch begründet werden könnte, die Versuchsanordnung als geistiges Eigentum des Herrn Dahms anzugeben.

A. Becker.

Chemie.

866. **Nernst**, W. — „*Zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei hohen Temperaturen.* ZS. f. Elektrochem., B. XI, p. 710—713. 1905.

Verf. hat in einer früheren Arbeit die Mengen Wasserstoffsuperoxyd, die sich bei hohen Temperaturen aus Wasser und Sauerstoff bilden, berechnet und auf einem davon unabhängigen rechnerischen Wege die Richtigkeit der erhaltenen Werte geprüft. Es gelang ihm nicht, durch Erhitzen von Wasserdampf und Sauerstoff im glühenden Platinrohr und darauf folgendes schnelles Abkühlen nachweisbare Mengen von H_2O_2 zu erhalten. Er bestimmt daher die Zersetzungsgeschwindigkeit, um so ein Bild über die Bildung bei der Temperatur zu erhalten, bei der jene gemessen wird. Zu dem Zweck wird durch eine Wasserstoffsuperoxydlösung, die durch Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 auf bekannter Zusammensetzung gehalten wird, ein bekanntes Luftvolumen in einer gemessenen Zeit bei verschiedenen Temperaturen durch ein Heizrohr geleitet und die restierenden H_2O_2-Mengen bestimmt. Die erhaltenen H_2O_2-Mengen werden gemessen durch Bestimmung der Absorption, der die mit TiO_2 versetzte Lösung im violetten Teil des Spektrums ausübt. Es ergibt sich, dass man es mit einer bimolekularen Reaktion zu tun hat. Trotz der hohen Empfindlichkeit der Titansäurereaktion gelang kein direkter Nachweis der Bildung von H_2O_2 aus den Bestandteilen bei hohen Temperaturen. Dagegen lässt sich die Bildung von H_2O_2 aus Wasser beim Durchgehen eines Funkens durch Färbung hinzugesetzter TiO_2 gut demonstrieren.

A. Geiger.

867. **Wallis**, Th. — „*Über die Synthese des Cyans und Cyanwasserstoffs aus den Elementen.*" Lieb. Ann., 345, p. 353—362, 1906.

Die alte in die Lehrbücher übergegangene Angabe von Morreu (Compt. rend., 48, 342, J. B., 1859, 34), dass Cyangas bei der Einwirkung von Induktionsfunden in einer Stickstoffatmosphäre zwischen Kohlenspitzen entstehe, ist nicht zutreffend, denn bei der Einwirkung des Flammenbogens in reinem Stickstoff ergab sich bei ähnlicher Versuchsanordnung, wie sie Berthelot zu seiner Azetylensynthese benutzt hatte (Compt. rend., 55, 136, J. B., 1862, 439), zwischen Kohlenspitzen keine Cyanbildung. Dagegen bewirkt die Gegenwart sehr geringer Mengen Feuchtigkeit oder Wasserstoff unter allen Umständen die Bildung von Cyanwasserstoff. Die Untersuchung von Gasgemischen aus Wasserstoff und Stickstoff ergab neben Azetylen beträchtliche Mengen Cyanwasserstoff, dessen Menge durch überschüssigen Stickstoff verringert wird.

Der zweite Teil der Arbeit bespricht eingehend die zahlreichen bisherigen Trennungsverfahren von Cyan und Cyanwasserstoff, die sich vor allem durch ihr Verhalten gegen Silbernitratlösung, welche auf Cyan nicht wirkt, unterscheiden. Für die Trennung beider Gase in Gemischen empfiehlt sich nach dem Verf. besonders das Verfahren von Nauss (Chem. Centralbl., 1900, II, 786).

Das nach den gewöhnlichen Methoden aus Kupfersulfat oder Quecksilberchlorid mit Cyankalium oder aus Ammoniumoxalat erhaltene Cyan enthält stets Cyanwasserstoff. Ganz reines Gas wird dagegen aus Silber oder Quecksilberzyanid oder durch Behandlung von Oxamid mit Phosphor-

pentoxyd erhalten, falls man das entwickelte Gas über einen mit Silbernitrat befeuchteten Baumwollenstreifen streichen lässt.

H. Grossmann.

868. Weigand, F. — *„Essigsaure Golddoppelsalze. Kristallisierte Aurylhydroxydbasen."* ZS. f. angew. Chem., Bd. 18, p. 139—140, 1905.

Durch Behandeln der Goldoxydverbindungen mit kochendem Eisessig wurden essigsaure Doppelsalze des Golds von der Zusammensetzung:

$$M(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,Au(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2\,H_2O,$$

(worin M = Mg, Pb, Ba, Sr und Ca) in farblosen Kristallen dargestellt. Wegen ihrer Luftbeständigkeit und Reinheit erscheinen diese Verbindungen für Atomgewichtsbestimmungen des Golds geeignet.

Aus dem Filtrat bei der Fällung des Goldoxydbaryts wurden Kristalle von Aurylhydroxydbaryum Ba $(OAuO)_2 \cdot 5H_2O$ erhalten. O. Brill.

869. Rakusin, M. A. — *„Über das Verhalten der wichtigsten Pflanzenöle gegen das polarisierte Licht."* Chemiker-Ztg., XXX, p. 143—145, 1906.

Obgleich die Aktivität der Pflanzenöle in den drei Ausnahmefällen: Rizinusöl, Krotonöl und Sesamöl schon lange bekannt war,*) machte man davon nur geringen analytischen Gebrauch, trotzdem doch gerade die polarimetrische Methode rasch und sicher zum Ziele führt. Man bediente sich immer anderer Konstanten, wie der Jodzahl, Verseifungszahl etc. auch in diesen drei Fällen, die eine bedeutend bessere Untersuchungsmethode bieten.

Der Grund davon wäre wohl in der Irrtümlichkeit der früheren Angaben über die Rotationskonstanten der erwähnten Öle zu suchen, wie man aus beistehender Zusammenstellung ersieht:

	Apparat von Soleil-Ventzke l = 200 mm		
	nach Peter	nach Rakusin	nach Walden **)
1. Krotonöl	+ 43° (saccharim.)	+ 14,5° bis + 16,4°	—
2. Rizinusöl	+ 40,7° „	+ 8° bis + 8,4°	≤ + 8,65° (+ 3° Kreisteilungen)
3. Sesamöl	+ 3,1° bis + 9,0° (saccharim.)	+ 1,9° bis + 2,4°	—

Man sieht also, dass die früheren Angaben mit den von Walden und den meinigen weit auseinandergehen. Indessen sind die Daten von mir an einer grossen Zahl von Objekten kontrolliert, und bewegen sich immer nur innerhalb sehr enger Grenzen; mithin sind sie analytisch brauchbar. Von besonderem praktischen Wert für die Technik, Medizin etc. wäre die Rotationskonstante des Rizinusöls; in demselben sind auch die übrigen physikalischen Konstanten so charakteristisch, dass die Ermittelung der Jodzahl etc. überflüssig und zeitraubend erscheint. So z. B. genügt es neben der Rotationskonstante beim Rizinusöl das spez. Gew. oder die

*) Bishop, Journ. Pharm. Ch., 1887, 16, 800. Peter, Chem.-Ztg., Repert. 1887, 11, 267.

**) Paul Walden, Zur Konstitution der Rizinölsäue und ihrer Derivate. Berichte d. Deutsch. chem. Ges., 1894, 27, 3471.

Viskosität, oder endlich den Entflammungspunkt zu bestimmen, die hier maximal ausfallen (Chem.-Ztg., 1905).

Auf die Arbeit von Walden möchte ich ganz besonders hinweisen: sie ist für alle zukünftigen ähnlicher Art geradezu musterhaft und erschien 1894. Aber 1897, zur Zeit des Erscheinens der III. Auflage von Benedikt Ulzer, war sie schon vergessen (!) und kommt nicht in Erwähnung. Welche Verluste durch ähnliche Vorfälle die Wissenschaft erleidet, darüber habe ich a. a. O. geschrieben. Bleibt nämlich eine wissenschaftliche Tatsache vergessen, so wird eine Zeitlang an dem betreffenden Gebiete nicht gearbeitet.

Auf die Rotationskonstanten der übrigen Pflanzenfette zurückkommend, will ich sagen, dass sie meistens auf Beimengungen zurückzuführen wären, und sich innerhalb der möglichen Fehlergrenzen bewegen. Nur das Lorbeeröl in ätherischer Lösung (also eine vierte Ausnahme) weist eine Rotation von $+ 14.4^0$ (saccharim.) auf. Hier wäre es aber zu beweisen, dass die Rotation dem Öle selbst, und nicht dem dasselbe begleitenden Chlorophyll zukommt. Über die Rotation des Chlorophylls habe ich im vorigen Jahre eine vorläufige Mitteilung in der Russ. Phys.-chem. Ges. in Petersburg gemacht, und hoffe ich noch auf die Fortsetzung der Arbeit zurückzukommen. Hier sei nur auf folgende, in hohem Grade merkwürdige Eigenschaft der Chlorophyllösungen (ätherisch) hingewiesen: selbst bei einer Verdünnung von 1:3200 bleibt das Gesichtsfeld des Polarisationsapparates (Soleil-Ventzke) vollkommen verdeckt. Darin äussert sich bekanntlich das optische Phänomen von Tyndall, welches in bezug auf Luft, die Bakterien enthält, in bezug auf einige Lösungen etc. bereits beschrieben wurde. In bezug auf Chlorophyll, Öle und ganz besonders Erdöle, wird diese Erscheinung zuerst beobachtet und ergibt sich als eine sehr fruchtbare Untersuchungsmethode, die auf alle Lösungen auszudehnen wäre.

Im übrigen sei auf die Chem.-Ztg. u. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. hingewiesen.

Zuletzt sei erwähnt, dass in der Aufzählung optisch-aktiver Substanzen die Pflanzenöle fehlten, trotzdem z. B. die Rizinusölsäure angeführt wird. Autoreferat.

870. **Lottermoser, A.** — *„Über kolloidale Salze. II. Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen.“* Journ. f. prakt. Chem. [2], p. 374—382, 1906.

In einer ersten Mitteilung (Journ. f. prakt. Chem. [2], 72, 39—56, 1905) hatte der Verf. ausführliche Studien über die Bildung von Hydrosolen amorpher Silbersalze durch Ionenreaktionen beschrieben. Solche Hydrosole entstehen nur bei Anwendung von $^1/_{10}$ normal oder noch verdünnteren Lösungen und bei Überschuss eines der reagierenden Ionen, da im allgemeinen bei titrimetrischer Durchführung der Reaktion Gelbildung eintrat, wenn der Reaktionsendpunkt überschritten wurde.

Für die Erklärung dieser Erscheinungen kommen nun folgende Tatsachen in Betracht. Setzt man $^1/_{10}$ normal $AgNO_3$ zu 50 cm^3 $^1/_{10}$ normal KJ-Lösung, so entsteht Jodsilberhydrosol bis 49,5 cm^3 $AgNO_3$ hinzugefügt worden sind.

Von diesem Augenblick an geht das Hydrosol sehr schnell in Gel über und die Fällung ist am Endpunkt der Reaktion (bei 50 cm^3 $^1/_{10}$ $AgNO_3$) vollständig. Es ist möglich, dass die komplexen Ionen AgJ_2', welches ein nach der Anode wanderndes Hydrosol, und das komplexe Kation $Ag_2J^{\cdot}$ des

Salzes Ag_2JNO_3, welches ein Hydrosol von entgegengesetztem Verhalten liefert, von Einfluss auf die Bildung und das Verhalten der Hydrosole sind. Auch die Adsorptionsfähigkeit der Hydrosole spielt vielleicht eine gewisse Rolle. Stets etwas überschüssiges Jodion haltendes, dialysiertes Jodsilberhydrosol wird durch schnell zugesetzte Silbernitratlösung nur wenig, durch langsames Hinzufügen dagegen fast vollkommen in Gel übergeführt.

Die Ionenreaktion bewirkt die Gelbildung. Der Verf. wendet sich dann ausführlich gegen die Ansichten von Jordis (Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Kolloide), der chemische Bindung im Sinne komplizierter Moleküle zwischen Sol und adsorptionsartig gebundenen Verbindungen angenommen hatte. Der Verf. ist zurzeit mit der experimentellen quantitativen Durcharbeitung der Versuche von Linder und Pickton (Journ. chem. Soc., 61, 114), Whitney und Ober (ZS. f. physik. Chem., 39, 360 und Journ. Americ. Chem. Soc., 22, 842) über Oxyd und Sulfidhydrosole beschäftigt. H. Grossmann.

871. Ditz, H. — *„Über die Einwirkung von konz. Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von KJ."* ZS. f. angew. Chem., Bd. 18, p. 1516 bis 1520, 1905.

Verf. wahrt seine Priorität gegenüber den Arbeiten von A. Kolb und E. Davidson (ZS. f. angew. Chem., Bd. 17, p. 1883, referiert in dieser ZS., Bd. II, p. 683) und E. Davidson (ZS. f. angew. Chem., Bd. 18, p. 1047, referiert in dieser ZS., Bd. II, p. 684) und stellt fest, dass er im Verein mit Margosches und mit Knöpfelmacher schon vor längerer Zeit einige gleiche Resultate erhalten hat. O. Brill.

872. Bordier, H. et **Galimard**, J. — *„Sur la régéneration et la récupération du platino-cyanure de baryum des écrans brunis."* Ber. d. I. Intern. Kongr. f. Radiologie in Lüttich (12.—14. Sept. 1905). Physik. Sektion, franz. Teil, p. 109—110.

Die Regenerierung des durch zu lange Belichtung oder durch Erhitzen braun gewordenen Baryumplatincyanürs der Leuchtschirme setzt, wie die Verff. schon früher gezeigt haben (Archives d'électricité médicale, 1905, p. 323), den Zutritt von Wasser voraus. Da bei der derzeit gebräuchlichen Konstruktion der Schirme das Cyanür vor Feuchtigkeit vollkommen geschützt ist, muss zur Wiedergewinnung des Cyanürs der Schirm geopfert werden. Er wird zerschnitten, mehrfach mit Wasser sorgfältig ausgekocht, Filtrate und Waschwässer werden eingedampft, in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, zur Fällung von Verunreinigungen mit demselben Volum Alkohol gefällt, filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Werner Mecklenburg.

Varia.

873. Liesegang, R. Ed. — *„Geschichtete Strukturen."* ZS. für anorg. Chem., Bd. 48, p. 364—366, 1906.

Es werden Strukturen beschrieben, die sich beim Austrocknen von Kaliumbichromatgelatine bilden, also bei einem reinem Kristallisationsvorgang, ferner wird die Rolle der Gelatine für Strukturbildung besprochen. Koppel.

874. Lottermoser, A. — *„Kolloide in Wissenschaft und Technik."* ZS. f. angew. Chem., Bd. 19, p. 369—377, 1906.

Der Verf. gibt in einem Vortrag einen klaren Überblick über das Gebiet der Kolloide und namentlich über die neueren Arbeiten und Theorien

von Biltitzer, Jordis, Biltz und vom Verf. selbst. Weiters werden die Anwendungen der Kolloide in der Photographie, der Keramik, zur Abwässerreinigung und in der Färberei besprochen. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. O. Brill.

875. **van't Hoff**, J. H. — „*Geologisches Thermometer.*" Vortrag, geh. auf d. Vers. d. Bunsengesellschaft. ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 709—711, 1905.

Der Verf. gibt einen kurzen Auszug aus seinen Arbeiten über die Entstehung von Meeressalzablagerungen. Er zeigt, wie sich aus der Bestimmung der Umwandlungspunkte der verschiedenen Mineralien und des Nebeneinanderbeständigseins bei verschiedenen Temperaturen rückwärts wieder bestimmen lässt, welche Temperatur bei ihrer Entstehung geherrscht haben muss. Er weist nach, wie sie sich bei verschiedenen Temperaturen in verschiedener Form ablagern, wie diese Form der Ausscheidung durch die übrigen Vorkommnisse beeinflusst wird. So bestimmt er die obere Temperaturgrenze für das Auftreten der verschiedenen Mineralien und kommt zu dem Schluss, dass zeitweise Temperaturen oberhalb 70° geherrscht haben müssen, ein Schluss, der durch die kürzlich gemachte Erfahrung, dass Salinen unter gewissen Umständen beim Eintrocknen Temperaturen oberhalb 70° annehmen können, bestätigt wird.

A. Geiger.

876. **Doelter**, C. — „*Über den Einfluss der Viskosität bei Silikatschmelzen.*" Centralbl. f. Min., p. 193—198, 1906.

Kritische Betrachtungen über den Einfluss des Viskosität der Schmelzen auf die Kristallisation und Ausscheidungsfolge der Silikate. D'Ans.

877. **Sachs**, A. — „*Die Kristallform der Nickelblüte. Nach kristallographischen Messungen am Cabrerit.*" Centralbl. f. Min., p. 198—200, 1906.

In Cabrerit von Laurium hat der Verf. ein messbares Kriställchen gefunden.

Es erwies sich als monoklin.

Härte 1, spez. Gew. 3,0104, a : b : c, 0,82386 : 1 : 0,77672, $\beta = 106^0 29'$.

Die Analyse ergab 40,45 % As_2O_5, 26,97 % NiO, 25,26 % H_2O als Hauptbestandteile. D'Ans.

878. **Kaiser**, E. — „*Die Kristallform des Magnetkieses.*" Centralbl. f. Min., p. 261—265, 1906.

Aus den Magnetisierungskurven von P. Weiss wird auf rhombische pseudohexagonale Symmetrie geschlossen. D'Ans.

879. **Mügge**, O. — „*Zur Hemiedrie des Sylvins.*" Centralbl. f. Min., p. 259—261, 1906

Der Verf. konnte an künstlichen Durchwachsungszwillingen des Sylvins, Flächen eines rechten Pentagonikositetraëders beobachten.

D'Ans.

Bücherbesprechungen.

0. **Arrhenius**, Svante. — „*Theorien der Chemie.*" Nach Vorlesungen, gehalten an der Universität zu Berkeley (Kalifornien). Aus dem englischen Manuskript übersetzt von Alexis Finkelstein. VII u. 177 S. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., 1906.

„Ich habe lange gewünscht“, so sagt der Verf. im Vorwort, „eine zusammenhängende Darstellung von der Entwickelung der Theorien der allgemeinen Chemie zu geben. Das schien um so mehr wünschenswert, als die neuesten Erweiterungen dieser Wissenschaft oft, von Anhängern wie Gegnern, als etwas ganz Neues betrachtet worden sind, was ohne Zusammenhang mit den Fortschritten der früheren Zeit wäre.

Es scheint die Meinung vieler zu sein, dass die neuen Entwickelungen um so mehr zu bewundern seien, je unabhängiger von den alten chemischen Theorien sie wären. Meiner Meinung nach ist das ganz falsch. Gerade die Tatsache, dass die neuen theoretischen Entdeckungen ursprünglich aus den alten allgemein anerkannten Ideen herausgewachsen sind, ist für mich ihr verheissungsvollster Zug. Ich hoffe in diesen Vorlesungen zeigen zu können, dass die neuen Kapitel der theoretischen Chemie eine konsequente und notwendige Weiterführung der alten Lehren sind, auf demselben Wege, den die Chemie in ihrer Entwickelung als exakte Wissenschaft während des letzten Jahrhunderts gegangen ist.“

Diese Vorlesungen wurden während des Sommers 1904 in Berkeley an der Universität von Kalifornien gehalten, dieser Bearbeitung sind einige Ausführungen zugefügt, die auf neue Publikationen in theoretischen Fragen bezug haben.

Weit über den Kreis der Physikochemiker hinaus wird man dem hervorragenden Forscher und Begründer der elektrolytischen Dissoziationstheorie für diese Publikation jener Vorlesungen Dank wissen und diese deutsche Ausgabe derselben mit grosser Freude begrüssen.

Rudolphi.

881. **Thomsen**, Julius. — „*Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Zahlenwerte und theoretische Ergebnisse.*“ Autorisierte Übersetzung von Professor Dr. J. Traube. XVI u. 382 S. Stuttgart, Ferd. Enke, 1906, Preis geh. 12.— Mk.

Das vorliegende Werk ist ein Auszug aus dem grossen vierbändigen Lebenswerke des berühmten dänischen Forschers, welches unter dem Titel: „Thermochemische Untersuchungen“ in den Jahren 1882—1886 auch in deutscher Sprache erschienen ist. Thomsens „Thermochemische Untersuchungen“ müssen als ein auf diesem Gebiet einzig dastehendes Werk bezeichnet werden, stützt es sich doch ausschliesslich auf eigene Experimentaluntersuchungen des Verf., die er mit unermüdlichem Eifer in den Jahren 1851—1885 ausgeführt hat. Alle diese Arbeiten bezweckten, eine ausführliche systematische Untersuchung der Wärmevorgänge bei den wichtigsten chemischen Reaktionen herbeizuführen und damit ein besseres Verständnis der wahren Natur chemischer Vorgänge anzubahnen.

Um nun die Zahlenergebnisse und theoretischen Resultate der Gesamtarbeiten leichter zugänglich zu machen als dies durch die etwas zu umfangreichen „Thermochemische Untersuchungen“ geschehen konnte, hat der Verf. diese in dem neuen Werk, das nur etwa $^1/_5$ jenes an Umfang umfasst, unter Streichung der umfangreichen experimentellen Einzelheiten für sich veröffentlicht.

Bei dem grossen bleibenden Wert der Thomsenschen Untersuchungen wird die vorliegende Bearbeitung derselben allgemein sehr willkommen erscheinen und es ist sehr erfreulich, dass sich Professor J. Traube der dankenswerten Aufgabe unterzogen hat, dieses zunächst nur für das engere Vaterland Thomsens bestimmte Werk aus dem Dänischen ins Deutsche zu übertragen.

Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

3d. III. 15. Juli 1906. No. 14.

Physik.

2. **Blanc,** G. A. — *„Ricerche su un nuovo elemento presentante i caratteri radioattivi del torio.“* (Untersuchungen über ein neues Element, das die radioaktiven Eigenschaften des Thoriums zeigt.) Atti R. Accad. dei Lincei Rend., (5). 15, I, p. 328—335, 1906.

Das von dem Verf. aus den Sedimenten der Quellen von Echaillon d Salins-Montiers (Savoyen) isolierte dem Thorium ähnliche Präparat wurde nau untersucht.

Es ist wahrscheinlich mit dem Radiothorium, das Hahn aus Thoriamit hielt, identisch. Bestimmt wurde die Aktivität, die Abklingungskonstante d die Reaktivierungskonstante des radioaktiven Hydroxyds aus dem Sediente. Die Aktivität nimmt nicht wie bei Thorium mit der Zeit ab, sondern igt konstant bis zu einem Maximum. Da die Aktivität der Emanation reits nach 1 Minute nur noch etwa die Hälfte der Anfangsstärke beträgt, kann das neue Element nicht mit Radium oder Aktinium identisch sein. er die Beziehungen des neuen dem Thorium sehr ähnlichen, aber nicht t ihm identischen Elements sollen spätere Untersuchungen weitere Auf-irung bringen. H. Grossmann.

3. **Muñoz del Castillo,** José. — *„El mapa de la radioactividad del suelo, del agua y del aire de España.“* (Karte der Radioaktivität des Erdbodens, des Wassers und der Luft in Spanien). An. de la Soc. esp. de Fís. y Quím., Bd. IV, p. 98—99, Madrid, 1906.



Die beigegebene Karte umfasst die bis zum 31. Dez. 1905 vom Verf. in Mineralien und Medizinalquellen nachgewiesene Radioaktivität; die Radioaktivität der Atmosphäre konnte, da bisher keine genügenden Untersuchungen vorliegen, noch nicht in die Karte aufgenommen werden. Auf der Karte bedeutet:

I. die in Colmenar Viejo, Torrelodones, Colmenarejo, Galapagar und San Rafael de El Escorial.
II. die in Valencia de Alcantara, Alburquerque und Albalá,
III. die in Barruecopardo und Saucelle.
IV. die in Motril, Torviscon und in der Sierra Nevada in Almeria,
V. die in Conquista und Venta de Azuel vorkommenden radioaktiven Anhäufungen.

Die Zahlen geben radioaktive Mineralquellen an:

1. La Toja.
2. Buyeres de Nava.
3. Puente Viesgo.
4. Molinar de Carranza.
5. Belascoain.
6. Panticosa.
7. Fitero Viejo.
8. Santa Teresa.
9. Trillo.
10. Alhama de Aragon.
11. La Garriga.
12. Vichy Catalán.
13. Alange.
14. Hervideros de Fuensanta.
15. La Aliseda.
16. Alhama Viejo de Granada.
17. Villavieja de Nules.
18. Villar del Pezo.
19. Arnedillo (Logroño), Busot (Alicante). Fuencaliente (Ciudad Real) und Mondáriz (Pontevedra).

Werner Mecklenburg.

884. **Muñoz del Castillo**, Jose. — „*Estudios sobre la radioactividad de las aguas minero-medizinales de España, III.*" (Studien über die Radioaktivität spanischer Mineralquellen, III.) An. de la Soc. esp. de Fis. y Quim., Bd. IV, p. 119—120. Madrid, 1906.

Werner Mecklenburg.

885. **Muñoz del Castillo**, José. — „*Examen de la radioactividad de unas cenizas de la última erupción del Vesubio.*" (Untersuchung der Radioaktivität einiger Aschen des Vesuvs von der letzten Eruption.) An. de la Soc. esp. de Fis. y Quim., Bd. IV, p. 124, Madrid, 1906.

Werner Mecklenburg.

886. **von Wesendonk**, Karl. — „*Einige Bemerkungen zur Ionentheorie der elektrischen Entladungen.*" Physik. ZS., Bd. VII, p. 112—115, 1906.

Verf. hebt anerkennend die bedeutenden Leistungen der Ionentheorie für die Erklärung der elektrischen Entladungen hervor, glaubt indessen auf einige noch etwas dunkle Umstände hinweisen zu sollen. So scheint ihm (wie auch andern Beobachtern) der von der üblichen Theorie geforderte Vorstrom, welcher die eigentlichen Entladungen einleiten soll, nicht mit den Beobachtungen im Einklang zu sein. Ebenso dürfte die Abwesenheit von polaren Unterschieden bei sogenannten reinen Funken der geläufigen Erklärungsweise Schwierigkeiten darbieten. Ähnliches ist zu bemerken für Entladungen zwischen Elektroden von verschiedenem Krümmungsradius und beim Ausströmen von Elektrizität in die freie Atmosphäre, wenn influenzierende Körper fehlen, in welchen Fällen ebenfalls Gleichheit für positive und negative Potentiale eintreten kann. Von verschiedenen Beobachtern wurde bei sog. Teslaentladungen aus Spitzen eine äussere negative Zone wahrgenommen, welche von der Theorie als eine Folge der grösseren Be-

weglichkeit der negativen Ionen aufgefasst wurde. Demgegenüber hat Verf. konstatiert, dass eine solche negative Zone selbst bei relativ geringer Spannung durchaus nicht zu existieren braucht, vielmehr erscheinen bei stark disruptiven Entladungen die positiven besonders geeignet, verhältnismässig grosse Elektrizitätsmengen fortzutreiben.

Eine nähere Erklärung dieser Erscheinungen sowie überhaupt der verschiedenen Formen der leuchtenden Entladungen dürfte nach Verf.s Kenntnis auch vom Standpunkte der Ionentheorie aus, noch nicht gegeben worden sein. Autoreferat.

887. **Knoblauch,** O. — *„Über die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Drucke bis 8 Atmosphären und Temperaturen bis 350° C.“* Physik. ZS., Bd. 6, p. 801—802. 1905.

Neuerdings ist die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des überhitzten Wasserdampfs von Druck und Temperatur von Linde theoretisch und von H. Lorenz experimentell untersucht worden. Beide kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass die spezifische Wärme bei konstantem Druck mit wachsender Temperatur abnimmt, dagegen mit steigendem Druck zunimmt. Quantitativ weichen aber die Resultate beider Arbeiten nicht unbeträchtlich voneinander ab, so dass das Erscheinen einer neuen experimentellen Untersuchung für die Prüfung der Theorie erwünscht sein musste.

Der Verf. teilt im vorliegenden kurz seine Versuchsanordnung mit, die darin besteht, dass der einem grossen Dampfkessel entnommene Wasserdampf durch zylindrische Gusskörper geleitet und daselbst durch elektrische Heizkörper überhitzt wird. Aus dem in der Axe des Überhitzers strömenden Dampf wird durch ein seitliches Rohr ein Teil entnommen und durch eine Kupferschlange zu einem Kondensator geleitet. Die Schlange befindet sich in einem ebenfalls elektrisch geheizten Ölbad. Dann lässt sich die spezifische Wärme des Dampfes aus der Überhitzung desselben in der Kupferschlange, aus der stündlich hindurchfliessenden Dampfmenge sowie aus der zur Heizung verbrauchten elektrischen Energie berechnen, wenn die Wärmeverluste besonders ermittelt sind. Die erhaltenen Resultate weichen von den Lindeschen Werten im Maximum um etwa 3 % ab, während sie gegenüber den Werten von Lorenz immer wesentlich kleiner sind.

A. Becker.

888. **Müller,** Wolf Johannes. — *„Zur Theorie der Passivität der Metalle.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 823—824. 1905.

Polemik gegen R. Ruer (ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 661) und F. Krüger, die gezeigt hatten, dass die Passivitätstheorie des Verfs. im wesentlichen identisch ist mit der schon früher von F. Krüger im Anschluss an die Arbeit von Finkelstein aufgestellten Theorie.

Nach der Auffassung des Verfs. wäre aber seine Theorie in einigen Punkten verschieden von der Krüger-Finkelsteinschen und auch weiter entwickelt als diese. O. Brill.

889. **Muñoz del Castillo,** José. — *„Nuevos minerales radioactivos de San Rafael' de El Espinar (provincia de Segovia).“* (Neue radioaktive Mineralien aus San Rafael de El Espinar [Provinz Segovia].) Boletín de la Real Sociedad española de Historia Natural, März, 1906. S.-A. 4 Seiten. Werner Mecklenburg.

[illegible] Birckenbach-

[illegible] durch Gutbier

[illegible] Wert wird daher der

[illegible] etwaige Abweichung

[illegible] Analysen berechnet ein-

[illegible] p. 58—67). Die ana-

[illegible] dargestellt durch die zwei

[illegible] für Standard Bi = 208

$$[illegible] = \frac{[illegible]}{46[illegible]} = [illegible]655.$$

Hiermit werden [illegible] erhaltenen analytischen Verhältnisse $\frac{\text{Metall}}{\text{Oxyd}}$ verglichen. Der analytische Überschuss (positiv hoch, negativ tief) in Einheiten der fünften Dezimale wird berechnet. Beispielsweise [illegible] für die 10 Oxydationen Gutbier-Birckenbach die folgenden Werte des analytischen Überschusses (analytical excess):

9 hoch, 4 tief, 5 hoch, 3 tief; 4 hoch, 1 hoch, 5 tief, 0 tief; 9 tief, 4 hoch. Summe: 23 hoch, 21 tief; also im ganzen 2 hoch für diese 10 Bestimmungen oder 0,2 hoch als Mittel einer Bestimmung.

Nun beträgt aber die Variation für 0,1 im Atomgewicht 4,5 Einheiten in der fünften Dezimale des Atomverhältnisses mit gleichem Zeichen; d. h. für Bi 208,1 wäre das Verhältnis 4,5 höher als 0,89655, also 0,896595.

Der mittlere Überschuss 0,2 ist aber kleiner als der 22. Teil von 4,5, welcher 0,1 im Atomgewicht entspricht, folglich ist die gesuchte mittlere Abweichung des Atomgewichts des Wismuts von 208 geringer als 0,0046 oder kleiner als 0,005.

Dieser Wert 0,2 ist aber verschwindend im Vergleich der wirklichen Schwankungen der analytischen Verhältnisse, welche ± 9 erreichen und im absoluten Mittel (ohne Rücksicht auf Vorzeichen) 4 Einheiten in der fünften Dezimale betragen. Also liegt 0,2 unter der Präzision der analytischen Bestimmungen; daher ist die mögliche Abweichung des Atomgewichts 0,005 von 208 auch kein Erfahrungswert. Folglich ist der wirkliche Wert des Atomgewichts des Wismut genau 208, da keine durch vorliegende Wägungen bestimmbare Abweichung gefunden werden konnte.

Eine graphische Darstellung sämtlicher Bestimmungen macht diese Methode anschaulich. Man sieht, dass dies eine direkte Methode ist und gänzlich unabhängig von den Bestimmungen der Atomgewichte anderer Elemente ist, so dass deren etwaige Fehler das Resultat nicht beeinflussen können und folglich durchaus keine Anhäufung von Fehlern stattfinden kann. Es sind eben solche Fehler und Fehlerhäufungen, welche die Verwirrung der gebräuchlichen Atomgewichte bewirkt haben.

Autoreferat.

892. **Meyer**, J. — „*Das Atomgewicht des Siliziums. II.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 45—55, 1905.

Eine früher von W. Becker und J. Meyer ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Siliziums (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 251) konnte ev. dadurch etwas beeinflusst sein, dass das geglühte Siliziumdioxyd noch Chlor (gebunden oder absorbiert) enthielt. Eine genaue Prüfung dieses Punktes zeigte nun, dass zwar tatsächlich bei schwachem Glühen im Siliziumdioxyd etwas Chlor verbleibt, das aber nicht chemisch gebunden, sondern absorbiert ist. Dies Chlor lässt sich durch dauerndes starkes Glühen (bei cr. 1000°) völlig entfernen. Da nun bei den früheren Atomgewichtsbestimmungen das SiO_2 lange bei 1100° geglüht war, so ist ein Chlorgehalt nicht anzunehmen. Das früher angegebene Atomgewicht des Siliziums (28,21) muss trotzdem eine Änderung erfahren, weil inzwischen für das Atomgewicht des Chlors ein neuer Wert (35,47) zu benutzen ist. Mit dieser Zahl ergibt sich Si = 28,25. Koppel.

893. **Amar**, J. — „*Osmose gazeux à travers une membrane colloïdale.*" C. R., t. 142, p. 872—874, 1906.

L'osmose gazeux à travers le tissu employé (vessie imperméabilisée par la dissication) ne se conforme ni aux lois de Graham et Bunsen, ni aux théories de Stefan et O. Meyer, quand on étude le passage de CO_2 sous des pressions variant entre 0 et 32 millimètres de petrole.

Les deux faces de la membrane n'offrent aucune symétrie et de même que dans la diffusion des liquides jouent un rôle qualitatif.

C. Marie.

[illegible] ...tal [illegible]
280 [illegible]
... duren [illegible]
... wegt, so [illegible]
... der Flüssigkeit [illegible]

... der Flüssigkeit [illegible]

... ung dar [illegible]
... ser physikalisch [illegible]
... scheide [illegible]
... mende [illegible]
... ist [illegible]
... physikalisch [illegible]
... organ [illegible]
... men [illegible]
... mein [illegible]
... der Zeit [illegible]

... unter [illegible]
... are und K [illegible]
... etzung ist [illegible]
... weil dann [illegible]
... ssigkeit sich [illegible]
... rkung zwischen [illegible]
... enetzenden [illegible]
... und die [illegible]
... senen einer [illegible]
... ondern es [illegible]
... sene Gesetz [illegible]
weichen Fällen [illegible]
kraft abhängig [illegible]
Reibung [illegible]
Verf. [illegible]
Flüssigkeiten [illegible]
nach dem [illegible]
... über [illegible]
... der [illegible]
Zeit für [illegible]
Die Mess... [illegible]
Poiseuille [illegible]
die [illegible]
auf [illegible]
[illegible]

rursachen, dass durch die Gerinnung die Viskosität um $^1/_7$ bis $^1/_3$ ab-
hmen kann und dass die sog. „Viskosität des Blutes" an demselben Tier an
rschiedenen Tagen recht verschieden befunden werden kann.

Laborat. f. exper. Pharmakologie, Strassburg. H. Aron.

)5. **Beck**, C. und **Hirsch**, C. — *„Die Viskosität des Blutes."* Arch. f. exper. Path. u. Pharmakol., Bd. LIV, H. 1/2. p. 54—61. 1905.

Verff. begründen in Entgegnung vorstehender Heubnerscher Dar-
gungen, theoretisch ihre Vorstellungen vom Problem der Viskosität und
rer Bedeutung für die Hämodynamik, wie sie sie auch ihren Unter-
ichungen zugrunde gelegt hatten (vgl. Phys.-chem. Centralbl., I, p. 643).
n Anfangsteil des Kreislaufs gelten die Gesetze für schnellströmende
lüssigkeiten in weiten Röhren; die Flüssigkeitsbewegung wird hier
eeinflusst durch die innere Reibung und den sog. Erschütterungswider-
tand. Im engen und kapillaren Teil des Kreislaufs komme noch die
ussere Reibung in Betracht, falls das Blut die Gefässwände nicht
enetzt. Dass aber das Blut tatsächlich die Gefässwand benetzt, können
erff. dadurch nachweisen, dass das Blut im Anfangsteil der Aorta
grosse Körperarterie) eines frisch getöteten Kaninchens den für benetzende
lüssigkeiten typischen konkaven Meniskus bildet.

Die Konstante K der Poiseuillschen Formel ist der Koeffizient der
ranspiration oder Fluidität und der reziproke Wert des Koeffizienten für
ie innere Reibung, Viskosität, Zähigkeit. Dieser ist gleich der Kraft,
elche nötig ist, um der Flächeneinheit nach der üblichen Definition
arallel einer andern im Abstande 1 befindlichen, in der Zeiteinheit die
eschwindigkeit 1 zu erteilen.

Die vom P.schen Gesetz abweichenden Resultate Heubners für Chloro-
rm erklären Verff. erstens aus typisch unrichtiger Versuchsanordnung
ie Flüssigkeiten, speziell das spezifisch schwere Chloroform fallen gerade-
ı durch die Kapillaren) und zweitens durch Verdunsten von Chloroform.

Eine genaue Kenntnis des Viskositätskoeffizienten scheint Verff. für
ıs Problem der Hämodynamik sehr bedeutungsvoll; dieser Koeffizient kann
it Hilfe des P.schen Gesetzes und den darauf gegründeten Methoden ein-
andfrei bestimmt werden.

Inst. f. angewandte Chemie u. Mediz. Klinik, Leipzig.

H. Aron.

)6. **Heubner**, W. — *„Die Viskosität des Blutes II."* Arch f. exp. Path. u. Pharmakol., Bd. LIV, 1/2 H., p. 149—152, 1905.

Entgegnungen auf die vorstehende Arbeit. Es ist noch nicht ent-
hieden, ob die Strömung des Blutes und an welchen Stellen des Gefäss-
stems der Poiseuilleschen Formel gehorcht oder ob zu den in der Formel
gebenen Grössen neue Einflüsse hinzukommen. Es wird jedenfalls in
ı Kapillaren lebendige Kraft verbraucht, die nicht nur „innere Reibung" ist.

H. Aron.

7. **Burton-Opitz**, R. — *„Weitere Studien über die Viskosität des Blutes."* Pflügers Arch., Bd. 112, H. 2/4, p. 189—193, 1906.

Die Viskosität des Blutes nimmt trotz erhöhter Körpertemperatur
ieber) nicht einen niedrigeren Wert, sondern eher einen höheren an.
ıs spezifische Gewicht des Blutes kann gar nicht als Massstab für seine
iskosität betrachtet werden. H. Aron.

898. Yegounow, M. — *„La diffusion des solutions et les poids moléculaires.“* C. R., t. 142, p. 954—956, 1906.

Les expériences ont été faites dans la gélatine pure à 10 %:

1. Le rapport du coefficient de diffusibilité (K) à la vitesse du mouvement (v) (à la distance donnée) est une grandeur constante pour les solutions équimoléculaires de toutes les substances:

$$\frac{K}{v} = \frac{K_1}{v_1} \ldots\ldots = \frac{K_n}{v_n} = \frac{\Theta}{v_m} = \text{constante.}$$

Pour les solutions normales, ce rapport = 0,1.

2. La forme du vase n'influe pas sur les résultats.
3. Quand la concentration varie en progression géométrique la vitesse v varie en progression arithmétique.

On peut déduire des résultats obtenus une méthode de détermination des poids moléculaires. C. Marie.

899. Loewison-Lessing, F. — *„Über eine mögliche Beziehung zwischen Viskositätskurven und Molekularvolumina bei Silikaten.“* Centralbl. f. Min., p. 289—290, 1906. D'Ans.

900. Kremann, R. — *„Über den Dissoziationsgrad geschmolzener Körper.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. XII, p. 259—263, 1906.

Der Verf. legt dar, dass die von ihm früher vermutete Möglichkeit der Schmelzpunkterhöhung bei im Schmelzen dissoziierenden Verbindungen durch Zusatz der einen Komponente theoretisch unmöglich ist. Auf Grund von Neuberechnungen wird der Dissoziationsgrad des Verbindung Phenol-Anilin zu 25 % der von Phenol-Pikrinsäure zu 35 % ermittelt (gegen früher 20 bzw. 27 %). Autoreferat.

901. Donnan, F. G. — *„Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe.“* ZS. f. phys. Chem., Bd. 53, p. 317—320.

Der Verf. erinnert kurz an die veröffentlichten Ansichten über den inneren Zusammenhang von Hydratation, Komplexbildung und Farbe. Auf spezielle Beispiele übergehend, erteilt er Kuprichlorid- und Kupribromiddoppelsalzen mit ähnlicher Farbe analoge chemische Konstitutionsformeln. D'Ans.

902. Miers, H. A. and **Isaac,** F. — *„The Refractive Indices of Crystallising Solutions, with Especial Reference to the Passage from the Metastable to the Labile Condition.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 413—454, 1906.

By means of the method pursued and the apparatus described by one of the authors (Phil. Trans. Roy. Soc., 202 A, p. 459, 1903), — the method being one of total reflection within a prism immersed in the solution —, the authors have found that the refractive indices of strong solutions of sodium nitrate or other salts, measured at intervals while the liquids cool, rise to a maximum value and then fall, crystals appearing before the maximum is reached.

Stirring during the process causes a very rapid fall in the value for the refractive index, accompanied by a profuse shower of crystals.

Two periods of crystallisation, regarded by the authors as corresponding to the m e t a s t a b l e and l a b i l e conditions respectively, are evident; in the first period a few crystals are growing gradually, in the second many crystals appear spontaneously. In sealed tubes shaken continuously

...ng the first period, but only sets in when a
... the maximum refractive index is reached.
... refractive indices it is found that the
... curve, the „supersolubility" curve denoting
... and labile conditions. The same curve
... at which different solutions yield crystals
... and shows the highest temperature at which
... solution can crystallise spontaneously.

E. W. Lewis.

... and **Littlebury**, W. O. — *„Studies on Optically ... III. The Resolution of α-Phenyl-α'-4-hydroxy- ... means of l-Menthylcarbimide."* Trans. Chem. Soc., 89, ... 1906.

...imide method for the resolution of racemic hydroxy-com... consists in the fractional crystallisation of a mixture of the dextro- ...rotatory esters of l-menthylcarbamic acid, and the subsequent ... of dextro- or laevo-rotatory ester thus isolated.

The carbamates are prepared either by direct combination of the ...xy-compound with l-menthylcarbimide, a reaction which has been shown ... occur readily with the various types of alcohols (Trans. Chem. Soc., 89, p. 93, 1906: This Review, Bd. III, p. 332); or by conversion of the hydroxy compound into an ester of chlorocarbonic acid by the action of phosgene, and subsequent conversion of the chlorocarbonate into the l-menthylcarbamate by means of l-menthylamine and sodium bicarbonate.

By means of this process the resolution of α-phenyl-α'-4-hydroxyphenylethane was effected.

The d-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenylethane ester of l-menthylcarbamic acid $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ melted at 117° and gave, in chloroform solution, $[M]_D$ — 158.4°.

d-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenylethane, obtained by hydrolysis of the ester by means of alcoholic soda, melted at 64° and had $[\alpha]_D$, in chloroform, + 6.54°, in benzene + 7,78°. Its benzoyl derivative melted at 80° and had $[\alpha]_D$ + 3,47.

l-α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenylethane was not obtained in a pure state. A crystalline preparation melted at 58° and had $[\alpha]^D$, in chloroform, — 2,24°.

E. W. Lewis.

904. Neville, A. — *„The Resolution of 2 : 3-Dihydro-3-methylindene-2-carboxylic Acid into its Optically Active Isomerides."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 383—387, 1906.

2 : 3-Dihydro-2-methylindene-2-carboxylic acid,

$$C_6H_4 \begin{matrix} CHMe \\ \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H,$$

is obtained by the reduction of 3-methylindene-2-carboxylic acid (cf. Roser, Ber., 20, p. 1574, 1887; Ann. d. Chem., 247, p. 165, 1888). The acid has now been resolved by the author, and two of the four possible optically active components separated. The method employed was that adopted by Pickard and Neville in the case of dihydronaphthoic acid (Trans. Chem. Soc., 87, p. 1763, 1905), and consisted in the fractional crystallisation of the l-menthylamine salt from ethyl acetate solution.

l-Menthylamine-d-2 : 3 - Dihydro - 3 - methylindene - 2 - carboxylate melts at 170° and has $[M]_D$ + 90.52° in absolute alcohol.

d-2 : 3-Dihydro-3-methylindene-2-carboxylic acid melts at 86° and has $[M]_D$, in absolute alcohol + 118,41°; in benzene + 135,27°; in toluene + 157,22.

l-2 : 3-Dihydro-3-methylindene-2-carboxylic acid, obtained from the mother liquors of the dextro-acid, melts also at 86°, and has $[M]_D$, in absolute alcohol, — 117,32°; in benzene — 132,98°.

Indications of the other possible isomerides were obtained.

E. W. Lewis.

905. Cohen, J. B. and **Armes,** H. P. — *„The Relation of Position Isomerism to Optical Activity. VI. The Rotation of the Menthyl Esters of the Isomeric Chloronitrobenzoic Acids.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 454—462, 1906.

In continuation of their previous work on the subject (Trans. Chem. Soc., 87, p. 1192, 1905; This Review, III, p. 207) the authors have studied the combined effect of halogen and nitro-group on the rotation of a series of menthyl esters. The values obtained for the molecular rotatory power are given in the following table, and side by side with them are values calculated on the supposition that the mononitro- and monochlorobenzoic esters (loc. cit.) retain their values unaltered in the chloronitro-esters; the difference produced by an orthonitro-group would then be to increase the negative rotation by 145°, that of a metanitro-group by 15°. The effect of the ortho-chlorine atom would be to decrease the negative rotation by 41°. The paranitro group and the meta- and para-chlorine atoms may be regarded as having, roughly, no rotational effect.

$Cl : NO_2$	$[M]_D^{100°}$	
	Observed	Calculated
2 : 4	— 175,39°	195
4 : 2	371,30°	340
2 : 5	214,60°	210
5 : 2	385,40°	381
2 : 6	237,00°	340
3 : 4	207,39°	236
4 : 3	229,30°	251
3 : 5	248,00°	251

The striking difference between the two values in the case of the 2 : 6 ester is noteworthy, and recalls the low rotations of the dihalogen esters (Trans. Chem. Soc., 89, p. 48, 1906; This Review, Bd. III, p. 334).

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

906. Milbauer, J. — *„Oxydace vodíku kyselinou sírovou.“* (Die Oxydation des Wasserstoffs durch Schwefelsäure.) Rozpravy české Akad., 1906, No. 13.

In dieser Fortsetzung (vgl. Phys.-chem. Centralbl., Bd. III, p. 337) wurde nur Rücksicht auf jene Katalysatoren genommen, die bis jetzt unerforscht sind. Es wurde gefunden, dass Sulfate des Mg, Zn, Cd, Th und Cr unaufgelöst bleiben und in einem negativen Sinne wirken. Die Oxyde: ZrO_2, TiO_2, V_2O_5, WO_3 und UO_3 (die vier letzteren nach Reduktion) sind

bei der Arbeitstemperatur 174° C. nicht positiv katalytisch. Die Sulfate des Na, Li, Rb, Cs, Sr und Ba verzögern die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Masse. Borsäure wirkt negativ, Phosphor- und Salzsäure beeinflusst die Reaktion nicht. Ebenso verhalten sich die Praseo- und Neodymsulfate. Die Sulfate des La und Ni, als auch Tantalpentoxyd, Antimontrioxyd beschleunigen die Reaktion. Beim Brom wurden keine dauernden Ergebnisse erzielt; es scheint, als hätte das Licht eine Einwirkung gehabt. Sehr stark wirkte Iridium. Selen und Tellur verhielten sich verschiedenartig. Selen wirkte in seiner grünen Lösung positiv katalytisch, höchstwahrscheinlich nach dem Schema:

$$H_2SO_4 + Se = SeSO_3 + H_2O,$$
$$SeSO_3 + H_2 = Se + SO_2 + H_2O.$$

Tellur wurde bei denselben Bedingungen zu Pyrotellurylsulfat oxydiert, welches teilweise ungelöst sich als negativer Katalysator äusserte.

Bei den Mischungen wurde folgendes beobachtet: Selen hebt die katalytische Wirkung des Quecksilbersulfats auf, beim Platin und Quecksilbersulfat erscheint die Reaktion in dem Sinne, als ob nur das Quecksilbersulfat allein vorhanden wäre; ähnlich ist es beim Platin und Selen; die Wirkung ist dieselbe wie beim Selen allein, das Platin kommt nicht zur Geltung. Arsentrioxyd stört nicht im grossen Masse die Wirkung des Platins. Ein Gemisch des Tor- und Cersulfates verhält sich beinahe gerade so, wie Cersulfat allein, ein Gemisch der reinen Praseo- und Neodymsulfate beschleunigt die Reaktion nicht. Es wurde die Kurve der Reduktion des Cersulfats, des Selendi-, Vanadiumpenta-, Wolframtri-, Molybdentri- und Titandioxyds sicher gestellt, ferner die Oxydationskurven des Quecksilberoxydul-, Eisenoxydulsulfats und des Tellurs. Der Einfluss der Schwefelsäurekonzentration äussert sich in dem Sinne, dass in den Grenzen von 91—97 % H_2SO_4 der Wasserstoff fast konstant auf die H_2SO_4 einwirkt. Endlich wurde der Einfluss des Pt, Se, TiO_2, WO_3 (nach teilweiser Reduktion), des Praseodymsulfates und des Eisenoxydsulfats bei wachsender Temperatur untersucht.

Kupfersulfat zeigt sich erst bei 280° C. als positiv katalytisch, was mit dem Entwässern des $CuSO_4$ zusammenhängt.

Das Licht und Ionisation des Wasserstoffes haben keinen bemerkbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Autoreferat.

907. Benrath, A. — *„Über die Bildung saurer Salze in alkalischer Lösung."* Journ. prakt. Chem., (2), 73, p. 390—392, 1906.

In alkoholischer Lösung verlaufen die Neutralisationsvorgänge bei mehrbasischen Säuren so langsam, dass aus alkalisch reagierenden Lösungen noch saure Salze erhalten werden, die sich erst mit der Zeit in Berührung mit der alkalischen Flüssigkeit in neutrale umwandeln. Je niedriger die Temperatur ist, umso langsamer vollzieht sich eine derartige Reaktion, wie ausführlich an der Weinsäure gezeigt wurde. Das zuerst gallertartig ausfallende Natriumbitartrat wird von Alkali leichter angegriffen als die stabilere kristallinische Form. Je niedriger die Temperatur und je grösser die Verdünnung ist, umso eher bleibt der gallertartige Zustand bestehen. Ähnlich wie Weinsäure reagieren auch Schwefelsäure und Phosphorsäure. Doch geht die Umwandlung des sauren Sulfats in neutrales bedeutend schneller vor sich. Es liegen stets stufenweise Reaktionen vor, bei denen sich zuerst ein weniger stabiles Produkt bildet, das sich allmählich in eine stabile Form umwandelt. H. Grossmann.

Elektrochemie.

908. Thöldte, Richard. — *„Berichtigung zur Arbeit über ‚Die Besti mung der galvanischen Polarisation'.“* Ann. d. Phys., Bd. XIX, p. 8 bis 878, 1906. Rudolphi.

909. Cremer, Max. — *„Über die Ursache der elektromotorischen Eige schaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den po phasischen Elektrolytketten.“* ZS. f. Biologie, Bd. XLVII, 4. H., p. 5 bis 608, 1906.

I. (theoretischer) Teil.

Es werden zuerst Betrachtungen früherer Autoren zusammengeste welche die Frage ventilierten, wie weit die an Geweben beobachtet elektromotorischen Erscheinungen mit den bekannten Tatsachen der phy kalischen Chemie sich vereinigen lassen, und wie weit namentlich hier (sogenannten halbdurchlässigen Membranen eine Rolle spielen. Rein forn lässt sich zwar jeder Potentialsprung in dünnen Schichten auch ohne A nahme einer semipermeablen Membran konstruieren, wenn man Ionen r beliebig kleinen Wanderungsgeschwindigkeiten (z. B. Eiweissionen) a nehmen dürfte. Doch bieten solche Annahmen handgreifliche Bedenk und man wählt deshalb besser zur Erklärung physiologischer Vorgän Flüssigkeitsketten, die verschiedene Lösungsmittel enthalten. Ist c Lösungsmittel überall dasselbe, z. B. Wasser, so kann man solche Ket monophasische Flüssigkeitsketten, oder vielleicht besser und allgemei Elektrolytketten nennen. Sind verschiedene Lösungsmittel vorhanden u diese nur begrenzt mischbar, so kann man von polyphasischen Flüss keits- resp. Elektrolytketten reden, da die verschiedenen Lösungsmittel dann ebensoviele Phasen sind; eine neue Phase sind auch feste Elek lyte, wie Glas etc.

Vom mathematischen Standpunkte betrachtet, enthält die Vorstellu der semipermeablen Membran nur einen ganz speziellen Fall der allgemeins Elektrolytketten überhaupt. Die elektromotorische Kraft einer solchen hy thetischen Flüssigkeitskette können wir aber nicht berechnen, sondern i einige Spezialfälle in Formeln ausdrücken (Nernst-Planck). Mit d Potentialsprüngen, die an der Grenzfläche verschiedener Lösungsmittel au treten müssen, hat sich Nernst zuerst beschäftigt und unter Benutzu der Verteilungskoëffizienten Formeln angegeben.

Unter Zugrundelegung dieser Betrachtungen hat Verf. versucht ei Darstellung von der Wirkung der semipermeablen Membranen zu gebe Während man früher unter Semipermeabilität Durchgängigkeit für Wasse nicht aber den gelösten Stoff verstand, hat Ostwald den Begriff auch a solche Membranen ausgedehnt, die nur für einzelne Ionen durchgäng sind. Das Zustandekommen dieser semipermeablen Membran-Wirkung w Verf. mit Nernst-Riesenfeld durch die Annahme erklären, dass d Beweglichkeit des Anions oder Kations immer geringer werde. Verf. unte scheidet bei seinen Betrachtungen der diphasischen Flüssigkeit ketten folgende 4 Fälle:

A. „Einfache semipermeable Membran“ zwischen zwei verschieden gleich konzentrierten wässerigen Lösungen einwertiger binä Elektrolyte:

Eine semipermeable Membran im eben erörterten Sinne erkl ganz allgemein zwischen zwei verschiedenen Lösungen jed

beliebigen Potentialsprung, wenn die in Betracht kommenden Konstanten willkürlich gewählt werden können.

B. „Einfache semipermeable Membran“ zwischen verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten:

Die elektromotorische Kraft der Kombination ist

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} \cdot 0,0577 \log^{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

Obwohl der meist benutzte, kommt dieser Fall für die Erklärung bioelektrischer Ströme am wenigsten in Betracht.

C. „Einfache semipermeable Membran“ zwischen zwei gleich konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten 1, auf einer Seite verunreinigt mit Elektrolyt 2:

Unter der Annahme, dass jener hypothetisch verunreinigende Elektrolyt in der Membran wesentlich leichter löslich sei als Elektrolyt 1, ergibt der Verteilungssatz in der Membran an der Grenze der ersten Elektrolytlösung, wo der hypothetische Elektrolyt 2 sich befindet, eine sehr grosse Konzentration desselben und an der anderen Seite praktisch die Konzentration 0. Die minimale Verunreinigung kann also bei Gegenwart einer semipermeablen Membran einen ganz bedeutenden Wert der elektromotorischen Kraft verursachen, die Verf. in diesem Falle als „osmotisch elektive Verteilungs- elektromotorische Kraft einer Flüssigkeitskette“ bezeichnet.

D. „Einfach semipermeable Membran“ zwischen gleichkonzentriertem Elektrolyt 1 in wässeriger Lösung, auf der einen Seite mit Elektrolyt 2 und auf der anderen Seite noch mit einem Elektrolyt 3 verunreinigt. Hier gelten ähnliche Überlegungen wie für Fall C.

Verf. beschäftigt sich dann noch eingehender mit Beobachtungen von Brünings (cf. Phys.-chem. Centralbl., Bd. I, p. 298), die nach seiner Ansicht die Annahme neuer elektromotorischer Kräfte nicht erfordern.

II. (experimenteller) Teil.

Unter Anwendung eines Einthowenschen Galvanometers werden die elektromotorischen Kräfte von Phenol-, Nitrobenzol- und Glasketten gemessen. Die Versuche mit den Glasketten zeigen, dass die oben dargestellten erheblichen elektromotorischen Kräfte in polyphasischen Elektrolytketten tatsächlich vorkommen.

Die Kombination verdünnte Säure—Glas—verdünnte Lauge zeigt Potentialsprünge, die sich dem vollen Volt nähern, Nitrobenzolketten des Typus: Zn in $ZnSO_4$ — 0,6 %ige NaCl-Lösung mit Nitrobenzol gesättigt — 0,6 %ige NaCl-Lösung mit Nitrobenzol und Pikrinsäure gesättigt — Nitrobenzol gesättigt Pikrinsäure und 0,6 %iger NaCl-Lösung — Nitrobenzol gesättigt mit 0,6 %iger NaCl-Lösung — 0,6 %ige NaCl-Lösung gesättigt mit Nitrobenzol — Zn in $ZnSO_4$ geben Potentialdifferenzen über 100 M-Volt, aber merkwürdigerweise geht der Strom vom säurefreien zum säurehaltigen NaCl.

Physiol. Inst., München. H. Aron.

910. Boizard, G. — *„Sur la conductibilité du sulfate d'ammoniaque dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau.“* C. R., t. 142, p. 1082—1084, 1906.

Si on détermine la conductibilité de solutions de sulfate d'ammoniaque dans des mélanges d'eau et d'acide sulfurique à teneur régulièrement variable on constate que:

Elektrochemie.

1908. Thöldte, Richard. — *„Berichtigung zur Arbeit . mung der galvanischen Polarisation'."* Ann. d. Ph bis 878, 1906.

1909. Cremer, Max. — *„Über die Ursache der elekt schaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zu phasischen Elektrolytketten."* ZS. f. Biologie. B bis 608, 1906.

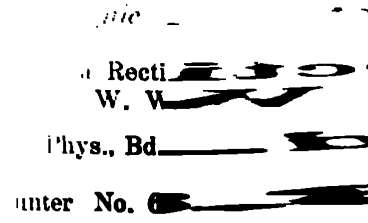
I. (theoretischer) Teil.

Es werden zuerst Betrachtungen früherer A welche die Frage ventilierten, wie weit die a elektromotorischen Erscheinungen mit den bekan kalischen Chemie sich vereinigen lassen, und wi sogenannten halbdurchlässigen Membranen eine lässt sich zwar jeder Potentialsprung in dünnen nahme einer semipermeablen Membran konstrui beliebig kleinen Wanderungsgeschwindigkeite nehmen dürfte. Doch bieten solche Annahm und man wählt deshalb besser zur Erkläru Flussigkeitsketten, die verschiedene Lösun Lösungsmittel überall dasselbe, z. B. Wasser monophasische Flüssigkeitsketten, oder vie Elektrolytketten nennen. Sind verschieden diese nur begrenzt mischbar, so kann m keits- resp. Elektrolytketten reden, da di dann ebensoviele Phasen sind; eine neu Ste, wie Glas etc.

Vom mathematischen Standpunkte der semipermeablen Membran nur einen Elektrolytketten überhaupt. Die elektr ... Flussigkeitskette können w ... Spezialfälle in Formeln a Potentialsprungen, die an der Gren ... müssen, hat sich Nernst zu ... Verteilungskoeffizienten Formel

Unter Zugrundelegung diese ... von der Wirkung d Während man früher unter Sem ... aber den gelösten Stoff v ... Membranen ausgedehnt. ... Das Zustandekommen d ... mit Nernst Riesenfeld ... Beweglichkeit des Anions ode ... der Betrac ... folgende 4 Fälle:

... Einfache semiperm ...



Photographie.

... of Light on Benzal... p. 462—467. 1906.

... pale yellow to a bril... zone when exposed to light ... Ann. d. Chem., 190, p. 135 ... d. Chem., 305, p. 171, 1899; ... and by Reutt and Pawlewski (Bull. ... is found to be independent of the pre... not due to oxidation. Light is, however, ... of which is not affected by screening off ... and blue portions of the spectrum are ... ng no appreciable effect upon the colour of

Si le solvant contient en poids d'acide sulfurique | Une solution ... de SO_4Ag ...

de 100 p. 100 à 95 p. 100 est plus ...
„ 95 „ „ „ 1,8 „ „ ... moins ...
„ 1,8 „ „ „ 0 „ „ ... plus

(On trouvera tous les chiffres correspo... dans le mémoire.)

L'influence de la concentration en ... a été également étudiée.

On observe des phénomènes du ... d'acide sulfurique auxquelles on ... acides minéraux ou organiques.

Les mélanges d'eau et ... également des relations de ... prétation théorique de ces phéno...

911. Drschewetzky, A. F. ... *körperchen zum Wechs...* Bd. LIV, H. 1/2, p. 6...

Der Wechselstrom ... Elektrolyse und der ... roten Blutkörperche... der Widerstand de... für in einer spezi... den Strom absol... lässt Verf. unen...

912. Kahlenbe... Phil. Mag. ...

This pa... Correction b...

913. Malmstr... 1906.

Bericht ... Arbeit.

914. Chatt... *hydrazon...*

The ... undergon... has alrea... and also ... physikal ... Acad. Sc... sence ... essent... the ult... active. ... the ...

... magne-
... seventh
... of the
... as to
... effect
... indicat...
... whilst the
... explanation
... considered as
... favor.

... *Ab-*
... *Chemical*
... 489—

... com-
... the
... group
... which
... modification
... transfer of a
... intra-
... has been
... in which
... play of
... example,

... hypothesis
... tauto-
... direct con-
... is there-
... group"
... to ex-
... amenyl is ex-
... The carbo
... group in
... Lewis.

... *Ab-*
... *α-Diketones*
... (Cf. pre-

The author regards the change of colour as being dependent upon intramolecular change, from the hydrazino- to the azo-configuration:

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5.$$

E. W. Lewis.

. de Kowalski, J. et **Huber,** P. B. — *„Sur les spectres des alliages."* C. R., t. 142, p. 994—996. 1906.

L'étude des photographies des spectres permet de résumer les faits la façon suivante:

1. En intercalant une self-induction dans le circuit de la décharge on fait disparaître dans le cas des électrodes en métal pur, un plus grand nombre de lignes du spectre que dans le cas des électrodes en alliage;
2. Les lignes qui n'ont pas disparu dans le spectre des alliages sont les mêmes pour l'alliage du cuivre-zinc que du cuivre-magnésium et appartiennent au cuivre.

Les phénomènes pourraient s'expliquer en admettant que la tempé-ıre moyenne dans la décharge oscillante entre électrodes en alliage est érieure à celle qui existe dans la décharge analogue entre électrodes cuivre pur. Il faudrait admettre pour cela que la température de vapori-ion de l'alliage est supérieure à celle du métal pur. C. Marie.

. Ingersoll, L. R. — *„On the Faraday and Kerr Effects in the Infra-red Spectrum."* Phil. Mag. (6), 11, p. 41—73, 1906.

The method of investigation was similar in many respects to that of la Prevostaye and Desains, and to that of Moreau. A beam of light r passing in turn through a polarizer, the rotating substance between poles of an electromagnet, and an analyser, was dispersed and formed a spectrum in which was placed the strip of a bolometer. Any ation of the plane of polarization caused by exciting the magnet, would se an increase or decrease of intensity of the beam transmitted by the lyser, which effect could be measured for any desired wave-length by bolometer and the rotation calculated accordingly. For accurate asurement a very intense spectrum is demanded; and, owing to the loss reflexion and absorption in the apparatus, the source of light must be y brilliant and also exceptionally constant.

The light from a Nernst filament, with a special protective covering, t the requirements.

The summary of the author's results is as follows:

1. The electromagnetic rotatory dispersion of carbon disulphide has been measured by infra-red methods over a range of spectrum extending from the sodium lines to $\lambda = 4{,}3\ \mu$, and found to be correctly represented by a formula which takes account of the absorption-band beyond 8 μ, showing that an infra-red absorption-band may affect the rotatory dispersion, much as it does ordinary dispersion, over a considerable range of spectrum.
2. The magnetic metals and magnetite show, after wave-length 1 μ in the infra-red, a decrease of the Kerr rotation with increase of wave-length. The complete rotatory dispersion-curves, made by supplementing the results for the infra-red by existing observations for the visible spectrum, show a marked resemblance to a typical dispersion-curve in the region of an absorption-band, indicating the existence in metals of something analogous to a region of resonance-absorption, extending over the visible spectrum.

3. The particular cases of nickel and magnetite are notable, for the rotation appears to vanish for a particular wave-length in each case, and then change in sign. The Kerr rotation for the magnetic alloy, Heusler's metal, if it exists at all, is less than one-tenth of that for iron or steel, although the magnetic properties of the alloy are quite comparable.
4. Although the results do not allow of definite conclusions as to whether the hypothesis of molecular currents, or of the Hall effect should be accepted in explaining magnetic rotation, the indications are that the latter theory holds for carbon bisulphide — i. e. it presents a case analogous to that of sodium vapour; whilst the curves of the magnetic metals require the former explanation, although the reversal of nickel might perhaps be considered as evidence for the Hall effect. W. W. Taylor.

917. Stewart, A. W. and **Baly,** E. C. C. — *„The Relation between Absorption Spectra and Chemical Constitution. Part. I. The Chemical Reactivity of the Carbonyl Group.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 489—501, 1906.

As a result of the study of the absorption spectra of organic compounds containing the carbonyl group, the authors have arrived at the following conclusions:

1. The reactivity of any carbonyl group is not inherent in the group itself, but is produced by the action of neighbouring atoms which render the carbonyl group „nascent“.
2. Such action may take the form of tautomerism or of a modification of tautomerism which does not require the actual transfer of a hydrogen atom from one atom to another, but merely some intra-atomic disturbance in the system — $CH_2 \cdot CO$.
3. The action may also take the form of the process which has been termed by the authors isorropesis (ἰσοῤῥοπία: equipoise), in which no actual wandering of atoms occurs, but in which a finer play of forces between two carbonyl groups is involved; (as, for example, in the dynamic state of change between the two phases:

$$\left(\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot C \cdot OEt \\ \quad \| \quad \| \\ \quad O \quad O \end{array} \quad \text{and} \quad \begin{array}{c} CH_3 \cdot C : C \cdot OEt \\ \quad | \quad | \\ \quad O \cdot O \end{array} \right).$$

4. Many cases, which are at present accounted for on the hypothesis of steric hindrances, can be better accounted for either by tautomerism or isorropesis, and some cases which are in direct contradiction to the steric theory can also be explained. It is therefore claimed that the hypothesis of the „nascent carbonyl group“ accounts more satisfactorily for the facts, and is preferable to explanations based on the idea of steric hindrance.
5. When the possibility of the formation of a nascent carbonyl is excluded, the usual ketonic reactions are not observed. The carbonyl group may then be considered an „inactive“ carbonyl group in contradistinction to a „nascent“ one. E. W. Lewis.

918. Baly, E. C. C. and **Stewart,** A. W. — *„The Relation between Absorption Spectra and Chemical Constitution. Part II. The α-Diketones and Quinones.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 502—514, **1906.** (Cf. preceding Abstract.)

... summarise their conclusions as follows:

1. When two true ketonic groups are in juxtaposition in the molecule, oscillation or isorropesis occurs between the residual affinities of the oxygen atoms, which results in the absorption of light in the visible region of the spectrum. The substances are therefore coloured.
2. This isorropesis also occurs between the residual affinities of the oxygen atoms in the quinones, and is the origin of the yellow colour of these substances.
3. In order to start the oscillation, it is necessary that some influence should be present to disturb the residual affinities or the oxygen atoms.
4. Subject to the proviso referred to in (3), there is no doubt that this principle may be extended, and that the phenomenon of visible colour is due to the oscillation between the residual affinities on atoms or groups of atoms in juxtaposition.
5. Any assumption that two compounds must be fundamentally different in constitution if one is coloured and the other white is quite untrustworthy.
6. It is possible that colour and fluorescence are evidences of the same phenomenon — isorropesis. In the former case, the isorropesis provides the mechanism, and incident light actuates it; in the latter case, the isorropesis both provides and actuates the mechanism. E. W. Lewis.

919. Baly, E. C. C., **Edwards,** W. H. and **Stewart,** A. W. — *„The Relation between Absorption Spectra and Chemical Constitution. Part III. The Nitroanilines and the Nitrophenols."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 514—530, 1906. (Cf. two preceding Abstracts.)

The following conclusions are drawn from observations made on the absorption spectra of the nitroanilines and nitrophenols:

1. The three nitroanilines in neutral solution and the three nitrophenols and p-nitrosophenol in alkaline solution exist in the quinonoid form.
2. The process of isorropesis then exists between the two nitrogen atoms in the case of the nitroanilines and between the nitrogen and oxygen atoms in the case of the nitrophenols and p-nitrosophenol. This process is the origin of the colour of these substances.
3. It is necessary to assume the transitory existence of a metaquinonoid linking to account for the phenomena observed with m-nitroaniline and m-nitrophenol.
4. Many of the physical properties of benzene are explained by considering that the ring is elastic and undergoes the same vibrations as are suffered by any elastic ring.
5. The meta-quinone linking is possible during one phase of this displacement of the benzene ring.
6. This simple vibration of the benzene ring accounts for very many of the characteristic reactions and properties of benzene and its compounds — for example, the preparation of p-nitrosophenol by the action of nitrous acid on phenol, the production of only the p-dichloro-compound in the chlorination of benzene, the reduction

of the phthalic acids, and also the absorption spectra of the three isomerides in the case of the disubstituted benzenes.

E. W. Lewis.

920. Calafat León, Juan. — „*Un nuevo mineral fosforescente de Santomera (Murcia).*" (Ein neues phosphoreszierendes Mineral aus Santomera [Murcia].) An. de la Soc. esp. de Fís. y Quím., Bd. IV, p. 117—119, Madrid, 1906.

Werner Mecklenburg.

921. Muñoz del Castillo, José. — „*Aportación de datos para el estudio del fenómeno luminoso de Vinhaes (Santa Cruz, Portugal).*" (Weiteres über das Leuchtphänomen von Vinhaes [Santa Cruz, Portugal.]) An. de la Soc. esp. de Fís. y Quím., Bd. IV, p. 100—104, Madrid, 1906.

Die Ursache des Leuchtens (vgl. Phys.-chem. Centralbl., III, No. 671 [illegible]) ist noch nicht ermittelt; um radioaktive Erscheinungen scheint es sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht zu handeln.

Werner Mecklenburg.

Chemie.

922. Pfeiffer, P., in Gemeinschaft mit **Basci**, S., **Gassmann**, Th., **Haimann**, M. und **Trieschmann**, A. — „*Koordinationsisomerie und Polymerie bei Chromsalzen.*" Liebigs Ann., 346, p. 28—81, 1906.

Die Erscheinungen der Koordinationsisomerie und Polymerie waren bisher hauptsächlich an Salzen des Platins und Kobalts studiert worden. In seiner neuen Arbeit, welche eine Fortsetzung früherer Studien Pfeiffers über Isomerieerscheinungen bei Chromsalzen (Ber., 37, 4255, 1904 u. Ann., 342, 283, 1905) bildet, wird experimentell an Oxalato-, Cyano- und Rhodanatosalzen gezeigt, dass speziell die Chromverbindungen wegen ihrer grossen Stabilität geeignet sind, Konfigurationsprobleme zu lösen. Wie die früher untersuchten Äthylendiaminverbindungen, so existiert auch die Verbindung

$$Cr_2(C_2O_4)_3 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O$$

in zwei charakteristisch voneinander verschiedenen Formen.

Die grüne Modifikation ist als

$$[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] + 3\,H_2O,$$

die rote als

$$[Cr(NH_3)_4C_2O_4][Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2] + 3\,H_2O$$

aufzufassen. Sehr interessant sind auch die folgenden chrom- und kobalthaltigen komplexen Verbindungen; von den vier möglichen Isomeren der Formel

$$CrCo(C_2O_4)_3 + 3\,en$$

wurden bisher dargestellt No. I grasgrün, III rot und IV braun

I: $[Cr\,en_3][Co(C_2O_4)_3]$

II: $\left[Cr{}^{en_2}_{C_2O_4}\right]\left[Co{}^{en}_{(C_2O_4)_2}\right]$

III: $\left[Cr{}^{en}_{(C_2O_4)_2}\right]\left[Co{}^{en_2}_{C_2O_4}\right]$

IV: $[Cr(C_2O_4)_3][Co\,en_3]$

Durch die Bildungsweisen ergab sich mit Sicherheit die Konstitution dieser durchaus stabilen, nicht ineinander umwandelbaren Isomeren. Auch

Ammoniak und Propylendiamin wurden

$[Cr(C_2O_4)_3][Co(NH_3)]$
braun
$Cr(C_2O_4)_3][Co\ pn_3]$
braun
... stereoisomeren gelben
$r(CN)_6]$.
...d Jörgensen (Journ.
h hier wurden die
...dungen neu dar-
n sicher bewiesen.

...nid $K_3Cr(SCN)_6$ auf cis-
entstehen.
...endiamin- und Tripropylen-
...eit in Wasser bei 16° be-

H_2O [Co en_3] $(SCN)_3$.
H_2O, [Co pn_3] $J_3 + H_2O$,
o $pn_3](NO_3)_3$.
. SCN nimmt ab, das Bromid und
...reihe, umgekehrt dagegen verhalten

H. Grossmann.

...*nposés pyrophosphoriques*." C. R., t. 142,

...yoscopiques effectuées sur les éthers pyro-
...e qu'ils correspondent bien à la formule
C. Marie.

— „*Some Reactions and New Compounds of*
...em. Soc., 89, p. 316–332, 1906.
... was prepared and Moissan's formula, IF_5, (Compt.
...902) confirmed.
...bromine, BrF_3, was also prepared for the first time.
...fluorides of selenium and tellurium, SeF_6 and TeF_6,
the direct combination of the elements in the cold, and
...ir physical constants determined.
...pour pressure curves are very similar to one another, and
...ale that of sulphur hexafluoride, which was also determined.
...ritical temperatures of the (liquefied) gases rise in the order
TeF_6.
r molecular volumes at temperatures equally removed from their
...ints are approximately the same.
r refractivites bear no simple additive relation to those of their
elements.
r refractivities minus a constant are directly proportional to their
E. W. Lewis.

925. Meyer, J. — *„Über die Flüchtigkeit des Indiumoxyds.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 281—286, 1905.

Indiumoxyd ist nach mehreren Beobachtungen bei hoher Temperatur etwas flüchtig. Die Verdampfung beginnt bei etwa 900°. Wird aber ein besonders konstruierter Platintiegel (J. Meyer, ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 251) benutzt, so ist auch bei 1100° keine Verflüchtigung zu bemerken. Demnach kann die Überführung von Indiummetall in Oxyd zur Atomgewichtsbestimmung dienen. Versucht man zu diesem Zwecke Indiumnitrat durch Glühen in Oxyd zu verwandeln, so wird hartnäckig auch bei 1100° etwas Stickstoff oder Stickoxyd zurückgehalten, das erst bei 1700° — wo das Oxyd schon merklich flüchtig ist — völlig abgegeben wird. Es gelingt jedoch, das durch Gasreste etwas verunreinigte Oxyd durch Behandeln mit Wasser und wiederholtes Glühen zur Gewichtskonstanz zu bringen. Koppel.

926. Meyer, J. — *„Über eine Modifikation des Kalomels.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 399—400, 1905.

Bei Zusatz von Lithiumsulfit zu einer Sublimatlösung fällt zuerst gewöhnliches Kalomel aus und wenn dann die Lösung auf 70° erwärmt wird, so bilden sich silberglänzende sehr leichte Blättchen einer neuen Kalomelform, die etwas lichtbeständiger ist als die bekannte und deren spez. Gewicht nur 4,5 – 5 beträgt, während Kalomel d = 6,5—7,5 hat. Um Allotropin scheint es sich nicht zu handeln, weil ein galvanisches Element mit beiden Formen keine messbare EMK. gab. Koppel.

927. Raehlmann, E. — *„Neue ultramikroskopische Untersuchungen über Eiweiss, organische Farbstoffe, über deren Verbindung und über die Färbung organischer Gewebe.“* Pflüg. Arch., Bd. 102, H. 2/4, p. 128 bis 171, 1906.

Durch Beobachtung der Veränderung in der Grösse der Teilchen und in der Gruppierung derselben in Lösungen solcher Verdünnung, welche bisher der Untersuchung unzugänglich waren, kann durch ultramikroskopische Untersuchungen festgestellt werden, ob das Eiweiss mit Metallsalzen und Farbstoffen chemische Verbindungen eingeht und ob bei dem so oft diskutierten Prozess der Färbung ein chemischer oder physikalischer Vorgang abläuft. Bei der Eiweissfällung durch Salze handelt es sich um Aggregation von Stoffteilchen. Farbstofflösungen zeigen eine gewisse Übereinstimmung mit den Kolloidsubstanzen und zeigen fast alle im wässerigen Auszuge optisch nachweisbare kleinste Teilchen ihrer Substanz, die zum Wesen des Farbstoffes gehören. Sie sind entweder fein rauch- bis staubförmig verteilt oder in gröberen Körnern vorhanden oder so fein verteilt, dass die Lösungen optisch leer erscheinen. Die Teilchen können, wie die entsprechenden Molekularteile des Albumins und Glykogens durch Fermente oder Zusatz von Beizen (Alaun) in andere Formen mit anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften und mit anderen Farben übergeführt werden, verbunden mit Verkleinerung resp. Verminderung der Zahl der Teilchen (Abbau) oder meist mit Vergrösserung. Das oft zu beobachtende Zusammentreten der Teilchen zu Gruppen, selbständigen Molekularkomplexen, ist gewöhnlich mit einem deutlichen Farbenumschlag verbunden. Es liegt also hier eine chemische Reaktion vor, die an eine sichtbare Änderung der Materie gebunden ist. Besonders bei Mischung von zwei Farbstoffen für sich allein oder nach Einwirkung von Alaun beobachtet man diese Erscheinung.

Tritt durch Mischung zweier Farbstoffe eine Fällung ein, so kündet diese sich ultramikroskopisch dadurch an, dass sich einzelne Teilchengruppen in Form von Seitenketten an die schwebenden Komplexe anhängen und diese gewissermassen durch die Schwerkraft hinabziehen. Solange die Komplexe noch schweben, ist mit gewöhnlichen Mikroskopen in ihnen nichts Materielles nachzuweisen. Die so durch Zusammentreten der Teilchenkomplexe stattfindende Niederschlagsbildung ist teils reversibel, teils irreversibel und zeigt grosse Ähnlichkeit mit der Gelbildung gewisser Kolloide. Auch Schutzwirkung analog denen der „Schutzkolloide" und das Bestehen eines Fällungsoptimums können bei der gegenseitigen Fällung von Farbstoffen oder Eiweiss, wie bei der Kolloidfällung beobachtet werden.

Zugesetzte Eiweisskörper können die Farbe eines organischen Farbstoffes oder einer Mischung ändern, indem sie bestimmte Farbstoffteile an sich heranziehen. Die im Serumalbumin vorhandenen Eiweisskörper haben eine verschiedene Verwandtschaft zu den Farbstoffteilchen, die nicht allein von der Grösse resp. dem Volumen der Teilchen, sondern auch von deren spezifischer Energie abhängt. Eiweiss und Farbstoff treten zu einem eigenartigen Farbkörper zusammen. Dass mit Eiweiss versetzte Farblösungen anders färben als die Farblösung ohne Eiweisszusatz, liegt wahrscheinlich daran, dass das Eiweiss eine Komponente bindet, und der Rest der Farblösung jetzt andere färbende Eigenschaften besitzt. Es müssen also auch noch ultramikroskopisch nicht sichtbare Teilchen vorhanden sein. Der Prozess der Färbung ist weder rein chemisch noch rein physikalisch, sondern ein „molekulärer Vorgang, bei welchem durch physikalische Anziehungskräfte chemische Wirkungen herbeigeführt werden".

H. Aron.

928. **Friedemann,** Ulrich. — „*Über die Fällungen von Eiweiss durch andere Kolloide und ihre Beziehungen zu den Immunkörperreaktionen.*" Arch. f. Hygiene, Bd. LV, p. 361—389, 1906.

Die untersuchten Eiweisskörper (Serum, von Globulin befreit, und Eiereiweiss) werden salzfrei von allen untersuchten anorganischen Kolloiden elektropositiven und elektronegativen Charakters gefällt. Wenn man früher zu anderen Versuchsresultaten gelangt ist, ist der Grund darin zu suchen, dass man weder die Mischung in den richtigen Mengenverhältnissen, noch den Salzgehalt genügend beachtet hat. Denn es zeigt sich weiter bei fast allen Kolloiden, dass Salzzusatz die Eiweissfällung sowohl befördern, als auch hemmen kann. Der Erfolg hängt von dem Mengenverhältnis ab, in dem Kolloid und Eiweiss gemischt werden. Die „Schutzwirkung" der Eiweisskörper erscheint nach diesen Feststellungen nur als ein Ausschnitt der Fällungskurve zwischen Eiweiss und Kolloid in salzhaltiger Lösung; eine Trennung in „Schutzkolloide" und „Fällungskolloide" ist nicht mehr möglich. Der Ladungssinn der Eiweisskörper gegen Wasser ist für ihr Fällungsvermögen auf anorganische Kolloide überhaupt nicht ausschlaggebend. Zur Anode wanderndes Eiweiss gibt mit negativen Kolloiden starke Fällungen.

Die Ionen geordnet nach der Grösse der Kontraktion, welche infolge des Anziehungsvermögens der Ionen für Wasser beim Auflösen von Salzen zu beobachten ist, ergaben dieselbe Reihenfolge, wie nach dem Fällungsvermögen für Eiweiss geordnet. Hieraus folgert Verf., dass das Fällungsvermögen der Ionen eine Funktion ihrer dielektrischen Anziehung auf das Wasser ist.

Die Rolle der Salze bei der Präzipitinreaktion ist der der Kolloideiweissfällung ähnlich. Bakterien werden durch salzfreies Serum agglutiniert.

Hygienisches Inst. d. Univ., Berlin. H. Aron.

929. Vučnik, Michaela. — „*Versuche über Ausscheidung aus Silikatschmelzen.*“ Centralbl. f. Min., p. 132—156, 1906.

Die Versuche wurden auf Schmelzen, bestehend aus drei Komponenten, ausgedehnt.

Untersucht wurden in verschiedenen Mengenverhältnissen die Mineralkombinationen Anorthit-Hedenbergit-Olivin, Leucit-Olivin-Akmit und Labrador-Ägirin-Eläolith.

Bestimmt wurde der Schmelzpunkt des Glases, mikroskopisch die ausgeschiedenen Bestandteile und deren Ausscheidungsfolge.

Auf physikalisch-chemischen Theorien fussend, wurde versucht, die Zusammensetzung der Eutektika und die Schmelzpunkt-Erniedrigung für Systeme aus zwei Komponenten zu berechnen.

Es liegt in der Natur der Sache, dass das Experiment die berechneten Werte nicht bestätigen konnte. D'Ans.

930. Venditori, D. — „*Sulla riduzione del Ferricianuro di potassio.*“ (Über die Reduktion des Kaliumferrizyanids.) Atti R. Accad. dei Lincei Rend. (5), 15, I, p. 370—374, 1906.

Kaliumferrizyanid wird durch Schwefelwasserstoff langsam bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell in der Wärme zu Kaliumferrozyanid reduziert. Zugleich entsteht ein anfangs grünlicher, später himmelblauer Niederschlag. Kaliumferroferrozyanid $K_2Fe(FeCN_6)$. Die Reaktion geht demnach nicht wie Williamson (Anm. 57, (1846) 237) angegeben im Sinne der Gleichung

$$8K_3FeCN_6 + 3H_2S = 6K_4FeCN_6 + FeCN_3 + 3HCN + 3S,$$

sondern verläuft wie folgt:

$$6K_4FeCN_6 + 3H_2S = K_4FeCN_6 + FeK_2(FeCN_6) + 6HCN + 3S.$$

Diese Reaktionsgleichung wurde durch Bestimmung der Mengen der Reaktionsprodukte und ihre Analyse bewiesen. H. Grossmann.

931. Fries, K. — „*Über die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine, Substitutionsprodukte und Perbromide.*“ Liebigs Ann., **346**, p. 128—219, 1906.

Der Verf. hat ausführlich die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine bei gewöhnlicher Temperatur studiert. Je nach den Bedingungen entstehen hierbei Substitutions- oder Additionsprodukte. Bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren entstehen zuerst stets Bromadditionsprodukte vor den Substitutionsprodukten, sie lassen sich aber meist ohne Schwierigkeiten in letztere umwandeln. Die Gegenwart von Säuren ist bei der Einführung von Halogenatomen in den Kern nicht notwendig. Unter Umständen wird durch Säuren die Substitution erschwert oder vollständig verhindert. Die Perbromide halogenwasserstoffsaurer Salze aromatischer Basen besitzen ganz verschiedene Beständigkeit, die gut kristallisierten Salze enthalten niemals mehr als 2 Mol Brom angelagert, doch ist die Existenz bromreicher öliger Perbromide, deren schwankende Zusammensetzung auf eine Addition von 4 Mol Brom hindeutet, wahrscheinlich. Die Konstitution der Perbromide wird ausführlich diskutiert. Nach Walls, Strömholm und Walden sind die Perhaloide als Molekularverbindungen, die leicht in scheinbar gesättigte Molekeln zerfallen, aufzufassen.

Verf. erklärt die Bildung der Perbromide mit Hilfe der Abeggschen (ZS. f. anorg. Chem., 39, 330) Anschauungen über die Kontravalenzen (S. 143).

Im experimentellen Teil studiert der Verf. eingehend die Einwirkung des Broms auf primäre Amine, Anilin, o- und p-Toluidin, as m-Xylidin, sekundäre, wie Methylanilin, Methyl-o-toluidin, Monoäthylanilin, Monoäthyl-p-toluidin, tertiäre wie Dimethylanilin, Dimethyl-o- und p-toluidin, Diäthylanilin, Methyldiphenylanilin, Tetramethylbenzidin. Hierbei entstehen jedoch verschieden leicht Substitutionsprodukte und Perbromide. Quaternäre Basen wie Trimethylphenylammoniumbromid und Trimethyl-p-tolylammoniumbromid liefern nur Perbromide (Addition von 4 Br), keine Substitutionsprodukte, wie auch schon früher Tafel (Ber., 31, 1898, 1349) gezeigt hat.

Marburg, Chem. Inst. d. Univ. H. Grossmann.

932. **Grossmann**, H. und **Schuck**, B. — „*Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf einige Kobalt- und Platinverbindungen.*“ Chem. Ber., 39, p. 1896—1901, 1906.

Nach Werner und Bräunlich (Zeitschr. f. exper. Chem., 22, 123, 1899) existieren die Diäthylendiamindirhodanatosalze in zwei isomeren Reihen, die sich durch die Tautomerie des Rhodanrestes SCN oder NCS erklären. Es gelang, das Rhodanid der Isorhodanreihe auf sehr einfachem Wege frei von dem Isomeren zu erhalten durch Einwirkung von 10% Äthylendiamin auf Kobaltorhodanid. Die Konstitution des nach dieser Reaktion erhaltenen Diäthylendiamindirhodanatokobaltirhodanids

$$\left(Co\frac{(NCS)_2}{en_2}\right)SCN$$

ergab sich durch Oxydation mit Chlor, welche zum Diäthylendiamindiaminchlorid

$$\left(\frac{Co(NH_3)_2}{en_2}\right)Cl + 2H_2O$$

führte. Von Salzen der Hexaminreihe wurden neu dargestellt das Rhodanid

$$(Co\,en_3)(SCN)_3$$

und das Bromid

$$(Co\,en_3)Br_3 + 2H_2O.$$

Die Salze entstehen leicht durch Erhitzen der entsprechenden Kobaltosalze mit der berechneten Menge Äthylendiamin auf dem Wasserbade.

Bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf Kaliumphat- und phatorhodanid

$$K_2Pt(SCN)_6 \text{ und } K_2Pt(SCN)_4$$

entstehen die in Wasser unlöslichen kristallinischen hellgelben Niederschläge der Additionsverbindungen.

$$\left(\frac{Pt\,en_2}{(SCN)_2}\right)(SCN)_2 \text{ und } (Pt\,en_2)(SCN)_2.$$

Berlin N., Chem. Inst., Chausseestrasse.

Autoreferat (H. Grossmann).

933. **Thorpe**, T. E. — „*Note on the Application of the Electrolytic Method to the Estimation of Arsenic in Wall-papers, Fabrics &c.*“ Trans. Chem. Soc., 89, p. 408—413, 1906.

Details are given of the precautions to be adopted in applying the electrolytic method for the estimation of arsenic, already described, (Trans. Chem. Soc., 83, p. 974, 1903) to the cases of woollen material, paper &c.

E. W. Lewis.

Bücherbesprechungen.

934. Hollard, A. et **Bertiaux,** L. — *„Analyse des métaux par électrolyse. Métaux industriels, alliages, minerais, produits d'usines.“* 1 Vol., de 180 p., H. Dunod et E. Pinat, Éditeurs, Paris, 1906.

M. A. Hollard est l'un des premiers qui ont tenté d'introduire en France les théories modernes de l'électrolyse, tant par ses publications personnelles que par sa traduction du traité classique de Chimie analytique de W. Ostwald. Il a pu en outre apporter des perfectionnements importants aux méthodes d'analyse électrolytiques dont une pratique journalière du laboratoire lui démontrait la nécessité. Le livre se recommande par suite à la fois par son caractère vécu au point de vue expérimental et par la solide base théorique donnée aux méthodes décrites; il ne peut par suite qu'être bien accueilli par tous ceux qui s'occupent de l'analyse des produits métallurgiques et qui savent la valeur de méthodes soigneusement étudiées.

C. Marie.

935. Boltzmann, Dr. Ludwig, o. Professor an der Universität Wien. — *„Populäre Schriften.“* VI + 440 S., Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1906. Preis 8 Mk.

Der Inhalt der hier zusammengestellten 23 Aufsätze ist ein sehr mannigfaltiger. Einzelne derselben behandeln philosophische Fragen, viele andere allgemeine naturwissenschaftliche Grundprobleme neben einigen, die sich mit spezielleren Themen beschäftigen, wie: über Luftschiffahrt, Röntgens neue Strahlen usw. Auch drei Festreden, die der Erinnerung an Gustav Robert Kirchhoff, an Josef Stefan und an Josef Loschmidt gewidmet waren, sind wiedergegeben. Erwähnt sei auch eine recht anerkennend gehaltene Besprechung des Lehrbuches der theoretischen Chemie von Wilhelm Vaubel, die seiner Zeit auf Aufforderung einer Redaktion geschrieben war, aber merkwürdigerweise nachher nicht abgedruckt wurde.

Die Klarheit im Ausdruck und die meisterhafte Darstellungsweise machen die Lektüre dieser Aufsätze zu einem Genuss, der hier und da durch die etwas temperamentvolle Ausdrucksweise noch erhöht wird. Übrigens kommt auch der Humor zur Geltung, besonders im „forwort“ wie im Schlusskapitel: „Reise eines deutschen Professors ins Eldorado“.

Es war ein glücklicher Gedanke des Verlegers, Boltzmann um diese Zusammenstellung seiner populären Schriften zu bitten. Rudolphi.

936. Guarini, E., Professeur à l'École d'Arts et Metiers de *Lima*. — *„Les tremblements de terre, leur origine possible; les tremblements de terre au Pérou.“* 1. Broch., In-8 de 26 p., 2 Fr., H. Dunod et E. Pinat, Éditeurs, Paris, 1906.

Dans cette brochure l'auteur, rappelle les plus importantes perturbations sismiques du globe, réunit et discute les observations et les phénomènes qui précédent ou suivent les tremblements de terre, expose les diverses théories émises pour expliquer l'origine de ces phénomènes.

M. Guarini conclut que l'hypothèse électrique permet seule d'expliquer que la côte du Pérou est plus ravagée que beaucoup d'autres régions.

La théorie électrique s'accorde en outre avec tous les phénomènes constatés. Si le tremblement de terre était toujours d'origine électrique, il serait peut être possible de l'éviter. On lira avec intérêt la thèse de l'auteur à ce point de vue.

C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 1. August 1906. No. 15.

Physik.

937. Hahn, O. — *„Über ein neues Produkt des Aktiniums."* Chem. Ber., 39, p. 1605—1607, 1906.

Die Ähnlichkeit zwischen Thorium und Aktinium ist eine sehr weitgehende. — Wie das Thorium, selbst inaktiv, als erstes Produkt α-strahlendes Radiothor bildet, so gibt nach Untersuchungen des Verf. Aktinium zunächst einen α-strahlenden Körper, den Verf. aus Analogiegründen als „Radioaktinium" bezeichnet. In 20 Tagen zerfällt „Radioaktinium" auf den halben Wert und bildet dabei Aktinium X, (analog dem Thor X) das seinerseits eine halbe Lebensdauer von 10,2 Tagen besitzt. R. Kremann.

938. Giesel, F. — *„Über β-Polonium."* Chem. Ber., 39, p. 1014, 1906.

Nachträglich sind dem Verf. (cf. Ref. No. 597, Bd. III, 1906) Untersuchungen von Rutherford bekannt geworden, nach denen ein nur β-Strahlen aussendendes Umwandlungsprodukt der Radium-Emanation mit einer Halbierungskonstante von sechs Tagen existiert. Rutherford nennt dieses Produkt jetzt Radium E, während er sein früheres Radium E, das mit Polonium bzw. Radiotellur identische Umwandlungsprodukt, in Radium F umändert.

Giesels β-Polonium wäre hiernach tatsächlich ein Zerfallsprodukt des Radiums und identisch mit Radium E. R. Kremann.

939. Moore, R. B. and **Schlundt**, H. — *„Radioactivity of some Natural Waters of Missouri."* Transact. Amer. Electro-Chem. Soc., vol. 8, p. 291 etc., 1905.

About twenty mineral waters of Missouri were tested for radium and radium emanation by a method described in Jour. Phys. Chem., vol. 9, p. 320 (1905). No traces of radium were detected in any of the waters examined; but radium emanation was found in most all the samples. The quantity of emanation present varied widely for the different waters, and even waters from the same locality showed marked differences in radioactivity. The results of our quantitative measurements are expressed in terms of the standard first proposed by Boltwood, viz: the quantity of radium emanation associated with 1×10^{-4} grams of uranium in a natural mineral. The activities tabulated vary from $0 \cdot 1 \times 10^{-4}$ to $48 \cdot 2 \times 10^{-4}$ g Ur. per liter of water. No definite connection appears between the geological formation from which the Springs issue and their radioactivity. No relation appears te exist between rate of flow and activity.

Author (Schlundt).

940. Becker, A. — *„Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Dielektrik unter der Einwirkung von Radiumstrahlen."* Physik. ZS., Bd. 7 p. 107—108, 1906.

Righi, A. — *„Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 228—229, 1906.

Im Jahre 1905 hat Righi eine Arbeit über obigen Gegenstand veröffentlicht mit dem Ergebnis, dass eine Reihe flüssiger Dielektrika unter der Einwirkung von Radiumstrahlen eine kleine Leitfähigkeit annehmen, wie es schon P. Curie nachgewiesen hat. Für feste Isolatoren dagegen konnte ein derartiger Einfluss der Bestrahlung nicht gefunden werden: jedenfalls müsste er, wie Righi bemerkt, ausserordentlich klein sein, so dass erst neue und noch feinere Versuche über die Frage endgültig entscheiden könnten. In der vorliegenden Mitteilung weist nun Becker darauf hin, dass Versuche, wie sie hier gefordert werden, schon zwei Jahre früher von ihm ausgeführt und veröffentlicht worden sind (vgl. Phys.-chem. Centrbl. Bd. 1, p. 220); dieselben zeigen, wie hier nochmals hervorgehoben wird, völlig einwandsfrei eine kleine Leitfähigkeitserhöhung mehrerer untersuchter fester Isolatoren bei Bestrahlung derselben mit Radium- oder reinen Kathodenstrahlen.

In seiner Antwort gibt Righi an, dass ihm die obige Arbeit damals noch unbekannt gewesen sei. A. Becker.

941. Voege, W. — *„Ein Beitrag zur Kenntnis der Funkenentladung in Gasen."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 606—616, 1905, 1 Tafel.

Die Untersuchungen des Verfs. über die elektrische Durchschlagsfestigkeit von Sauerstoff, Kohlensäure und Luft ergeben, dass O am schwersten durchschlagen wird; für grössere Funkenlängen folgt dann CO_2, während Luft den geringsten Wiederstand bietet. Bei kleinen Schlagweiten (unter 8 cm) dagegen steht Luft zwischen O und CO_2. Verf. erklärt dieses Verhalten von CO_2 und Luft durch die bei kleineren Schlagweiten stattfindende Rückwirkung der Kathode auf die Anode, die infolge der verschiedenen Ionengeschwindigkeit der beiden Gase verschieden sein müsse. Es seien daher die von Orgler angegebenen Koeffizienten k der spezifischen elektrischen Festigkeit nicht als charakterische Konstanten für die Gase anzusehen, da die Definition von k einen konstanten Übergangswiderstand zwischen Gas und Elektrode voraussetzt und die Orglerschen Untersuchungen sich nur auf kleine Schlagweiten erstrecken.

Es werden weiter einige Versuche über die Wirkungen mitgeteilt, die verschiedene Gase an der Anode resp. Kathode auf die elektrische Entladung ausüben. Es zeigt sich, dass die elektrolytisch als negativ und positiv bekannten Gase sich ganz analog der Zuführung negativer bzw. positiver Ionen verhalten, dass also z. B. das elektrolytisch negative Chlor an der Anode die Funkenentladung ausserordentlich erschwert, während es an der Kathode wirkungslos bleibt. Die eigentliche Ursache dieser Wirkungen ist demnach in der Änderung der Anzahl positiver und negativer Ionen zu suchen.

Verf. gibt seiner Mitteilung die photographische Reproduktion von Funkenentladungen in verschiedenen Gasen bei, die die charakteristischen Merkmale der Entladungen vorzüglich erkennen lassen.

Rudolf Schmidt.

942. Schenk, R., **Mihr,** F. und **Banthien,** H. — *„Über den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft."* Chem. Ber., 39, p. 1506—1521, 1906.

Die Ursache der Leitfähigkeit der Phosphorluft liegt zweifelsohne in den Produkten, die bei der Oxydation des Phosphors entstehen. Ausser Ozon und Phosphorpentoxyd ist von diesen das Phosphortrioxyd zu nennen, der Träger des Phosphorgeruches und der Giftigkeit der Phosphorluft.

Das Pentoxyd und seine Hydrate kommen, da sie von Wasser begierig aufgenommen werden, als Erreger der Leitfähigkeit nicht in Betracht. Ozon kann gleichfalls nicht die Ursache der Leitfähigkeit der Phosphorluft sein, da durch organische, ozonzerstörende Mittel die Leitfähigkeit der Phosphorluft nicht aufgehoben wird, wie dies bei ozonisierter Luft allein der Fall ist. Die Verff. weisen nun nach, dass Phosphortrioxyd allein der Träger der Leitfähigkeit der Phosphorluft ist. Allein nicht der Oxydationsvorgang als solcher ist die Ursache der Ionisation. Da Phosphortrioxyd weder zu Assoziationen noch zu Dissoziationen neigt, so erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass Einwirkung von Wasserdampf auf das Trioxyd als Ursache der Leitfähigkeit der Phosphorluft anzusprechen ist, ähnlich wie nach Kalähne, Ionisation der Luft durch Chininsulfat durch einen Hydratationsvorgang bewirkt wird. R. Kremann.

943. Gerdien, H. — „*Der Elektrizitätshaushalt der Erde und der unteren Schichten der Atmosphäre*". Physik. ZS., Bd. 6, p. 647—666, 1905.

Der Verf. gibt zunächst eine Zusammenfassung der Kenntnis von der Grösse des elektrischen Feldes der Atmosphäre, wie es durch die Beobachtung des Spannungsgefälles ermittelbar ist, bespricht sodann die Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit der Atmosphäre und wendet sich dann zu einer sehr ausführlichen Diskussion und Kritik der zur Erklärung des elektrischen Feldes der Atmosphäre und der negativen Ladung der Erde auf Grund der sogenannten Ionentheorie aufgestellten Hypothesen.

Als erste kommt die Adsorptionshypothese von Elster und Geitel in Betracht. Nach ihr sollen infolge der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit der negativen Ionen an der leitenden Erdoberfläche durch Adsorption von den durch die radioaktive Emanation gebildeten Ionen mehr negative als positive gebunden werden, so dass die Erde eine negative Ladung annimmt, während der Luft ein Überschuss an positiver Elektrizität verbleibt. Diese Auffassung hat in der Ebertschen Theorie eine Modifikation erfahren, indem von ihr die Annahme vertreten wird, dass die ionenreiche Bodenluft beim Durchströmen der Erdbodenkapillaren durch Adsorption mehr negative als positive Ionen an die Wände der Kanäle abgebe und so einen Überschuss von positiven Ionen in die Atmosphäre führe, der dann durch Winde und Diffusion den höheren Luftschichten mitgeteilt werde. Die beobachtete Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Luft vom Barometerstand wird in der Weise erklärt, dass das Eindringen stark ionisierter Luft in die Atmosphäre um so stärker erfolge, je grösser der Überdruck der Innenluft ist.

Den Hauptmangel beider Hypothesen sieht Verf. darin, dass beide die Trennung der positiven und negativen Ladungen in unmittelbare Nähe des Erdbodens verlegen und ausserstande sind, wie genauer gezeigt wird, die Trennung der Ladungen bis auf grosse Höhen einwandsfrei zu erklären. Auch die Ebertsche Erklärung des Einflusses des Luftdrucks auf die Leitfähigkeit wird als sehr wenig wahrscheinlich bezeichnet, da nach allen unseren Kenntnissen über die Schnelligkeit des Verschwindens von Ionen viel eher anzunehmen ist, dass es ausschliesslich der vom Boden in die Atmosphäre übergehende Emanationsgehalt ist, der vom Überdruck abhängt. Da aus diesen und weiteren Gründen die beiden Hypothesen nach Ansicht des Verf. den Anforderungen nicht genügen, welche man an eine Hypothese der Regenerierung des atmosphärischen elektrischen Feldes stellen muss, so hat Verf. versucht, eine neue Erklärung zu geben, die auf

den Beobachtungen von C. T. R. Wilson über die Kondensation des Wasserdampfes an Ionen aufbaut. Nach dieser Hypothese werden die positiven und negativen Ionen zusammen mit dem Wasserdampf der unteren Luftschichten durch aufsteigende Luftströme bis in mittlere Höhen getragen. Infolge der dabei stattfindenden adiabatischen Ausdehnung tritt bald Übersättigung und damit Kondensation des Wasserdampfes an vorwiegend negativen Ionen ein. Diese Kondensationsprodukte werden sich schliesslich niederschlagen und auf diese Weise der Erde negative Ladung zuführen, während die positiven Ionen in grössere Höhen getragen werden können.

Verf. berücksichtigt bei seinem neuen Erklärungsversuch einen Faktor, der jedenfalls eine gewisse Bedeutung für die in Rede stehenden Phänomene hat. Wieweit aber die Hypothese wenigstens in ihrer jetzigen Form völlig befriedigen kann, dürfte bei der nicht geringen Zahl teilweise noch ungenügend erwiesener Auffassungen, die Verwertung gefunden haben, bis jetzt noch nicht abzusehen sein. A. Becker.

944. Noda, T. — *„Über die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die Spitzenentladung, mitgeteilt von E. Warburg.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 19, p. 1—13, 1906.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind: CO_2 zerfällt bis zu etwa 3 % in CO, O_2 und O_3. Zur Zersetzung von 1 Mol. CO_2 sind etwa 5000 Coulomb nötig (unabhängig von der Stromstärke). Die Zersetzung nimmt mit abnehmender Dichte des Gases und steigender Temperatur ab. Von dem gebildeten Sauerstoff waren 19 % ozonisiert. W. Kösters.

945. Lecher, E. — *„Thomsoneffekt in Eisen, Kupfer, Silber und Konstantan.“* Sitz.-Ber. der Wiener Akad., math.-naturw. Klasse, Bd. 114, Abt. IIa, p. 1599—1624, 1905.

Die experimentell überaus schwierigen Messungen des Verf. ergaben, dass die Abhängigkeit des Thomsoneffektes von der Temperatur in Eisen- und Konstantan durch Kurven zweiter Ordnung darstellbar sind. Bei Kupfer und Silber ist obige Beziehung durch gerade Linien darstellbar. Diese steigen aber weniger steil an, als dem Taitschen Gesetz entspricht, nach dem der Thomsoneffekt direkt proportional der absoluten Temperatur und dem Temperaturgefälle sein soll. Die Messungen beziehen sich auf das Temperaturintervall von ca. 100 bis 600° C. R. Kremann.

946. Reich, M. — *„Über Grösse und Temperatur des negativen Lichtbogenkraters.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 73—89, 1906.

Die bisherigen Temperatur- und Strahlungsmessungen am elektrischen Lichtbogen beschäftigen sich in überwiegender Zahl mit dem positiven Krater, da dieser in den meisten Fällen der grössere und heissere der beiden Krater ist. Seit aber die Theorie der Elektrizitätsleitung in Gasen auf das Lichtbogenphänomen ausgedehnt worden ist, gewinnt auch das Studium der negativen Elektrode grösseres Interesse. Der Verf. hat es deshalb unternommen, einige den negativen Krater betreffende Fragen experimentell zu untersuchen und die gewonnenen Resultate mit den Vorstellungen jener Theorie zu vergleichen. Es handelt sich dabei zunächst um die Abhängigkeit der Temperatur und der Grösse des Kraters von Stromstärke und Spannung und zwar sowohl im stationär brennenden Bogen als auch, wenn Strom und Spannung schnellen Variationen unterworfen werden.

Die Temperaturmessung bei stationärem Bogen geschieht mit Hilfe des Wannerschen Pyrometers, die Ermittelung der Kratergrösse durch photographische Aufnahme auf einem rotierenden Film, während gleichzeitig der Strom- und Spannungsverlauf von einem Duddellschen Oszillographen registriert wird. Die bei Stromschwankungen an der Kathode auftretenden Temperaturen werden aus den einzelnen Bildschwärzungen der photographischen Platten abgeleitet, nachdem die Abhängigkeit der Schwärzungen von den wirksamen Strahlungsintensitäten und das Verhältnis dieser Intensitäten zu den Temperaturen ermittelt worden war.

Die Beobachtungen ergeben, dass die Temperatur des negativen Lichtbogenkraters im stationären Zustand unabhängig ist von Stromstärke und Bogenlänge; sie fand sich zu 3140° abs. Für die Theorie bedeutet dies, dass die von der Flächeneinheit des Kraters ausgestrahlte Elektronenmenge unabhängig ist von der Stromstärke; denn nach Richardson ist die von einer heissen Fläche ausgestrahlte Elektronenmenge für dasselbe Material und denselben Druck lediglich eine Funktion der Temperatur. Ebenso muss danach das Potentialgefälle an der Kathode von der Stromstärke unabhängig sein. Denn änderte sich der Kathodenfall, so würde sich die Geschwindigder auf die Kathode aufprallenden Ionen ändern, und dies würde jedenfalls eine Änderung der Temperatur zur Folge haben.

Für den Kraterdurchmesser findet sich innerhalb des benutzten Stromstärkebereichs von 3—12 Amp. in Übereinstimmung mit früheren Messungen von Granquist lineare Abhängigkeit von der Stromstärke entsprechend der Beziehung

$$d = m + ni,$$

sodass die Grösse der Kraterfläche durch

$$F = a + bi + ci^2$$

dargestellt ist. Wird die Stromstärke variiert, so zeigt sich bei Stromanstieg ein Zurückbleiben der Kratergrösse hinter dem statischen Wert, womit eine gleichzeitige Steigerung der Temperatur über ihren statistischen Wert verknüpft ist. Die umgekehrten Verhältnisse zeigen sich bei Stromabfall. Die Zeit, in der der Bogen selbst den Stromschwankungen folgt, ist unmessbar kurz. A. Becker.

947. Zemplèn, G. — *„Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung der Gase nach einer neuen experimentellen Methode."* Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 783—806, 1906.

Neben der Bestimmung der Transpiration der Gase durch Kapillarröhren, bedient man sich der Beobachtung der Bewegung eines in dem betreffenden Gase um seine Rotationsachse schwingenden Rotationskörpers zur Messung der inneren Reibung von Gasen. Nur die letztere Methode kann als absolute betrachtet werden, da erstere die Unabhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom Gasdruck voraussetzt.

Der Verf. zeigt, dass die von früheren Forschern nach der letzteren Methode gewonnenen Resultate theoretisch nicht einwandfrei sind. Maxwell verwendet Kreisscheiben, Tomlinson Zylinderflächen als Rotationskörper. — In diesen Fällen ist das aus der gedämpften Schwingung des Rotationskörpers berechnete Drehmoment nicht dasselbe, welches bei der tatsächlichen Bewegung von der inneren Reibung des Gases herrührt. Einführung von Korrektionsgliedern können diesen Umstand nicht bessern, indem je nach Art der Korrektur der angewandten Formeln verschiedene Werte für die innere Reibung erhalten wurden. (Z. B. 0,00036 und 0,00019 für Luft.)

Der Verf. führt nun die Rechnungen aus, wie sie sich auf die Schwingungen einer Kugelschale um einen Durchmesser beziehen, was für diesen Fall vollends einwandfrei geschehen kann. — Der Verf. beschreibt im einzelnen den Apparat und das Beobachtungsverfahren bei der Bestimmung der inneren Reibung von Gasen mittelst der Beobachtung der Schwingungen einer Kugelschale um einen Durchmesser.

Die innere Reibung der Luft ergab sich nach Verf. für eine Temp. von $20,4^0$ zu $n = 0,0001794 \text{ cmg}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$, mit einem Maximalfehler von einem Prozent. R. Kremann.

948. **Reinganum,** M. — *„Über Energie und spezifische Wärme in der Nähe der kritischen Temperatur.“* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 1008 bis 1019, 1905.

Es werden die Resultate, welche sich für die Änderung der spezifischen Wärmen mit dem Volumen nach den Versuchen von Dieterici ergeben, mit denjenigen verglichen, die sich thermodynamisch aus vorliegenden Isothermenbestimmungen ableiten lassen.

Verf. definiert in Rücksicht auf die van der Waalssche Gleichung

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{.RT}{v-b}$$

eine Grösse

$$a = (T\frac{\partial p}{\partial T} - p)v^2.$$

Bildet man a empirisch aus den experimentell bekannten Isothermen, so gibt sie ein Mass für die Abweichungen von der van der Waalsschen Formel. Die einzelnen Rechnungen des Verfs. beziehen sich auf die Veränderung von a mit dem Volumen in der Nähe der kritischen Temperatur, auf die Abhängigkeit von a von der Temperatur, und auf die thermodynamische Berechnung der spez. Wärme c_v; zum Schluss wird eine Beziehung zwischen a und $\frac{\partial a}{\partial T}$ mitgeteilt.

Rudolf Schmidt.

949. **Weber,** C. L. — *„Zu der Mitteilung von v. Panayeff: Über die Beziehung des Schmelzpunktes zur Wärmeausdehnung der Metalle.“* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 868, 1905.

Es wird darauf hingewiesen, dass die von v. Panayeff mitgeteilte Beziehung (s. Ref. No. 412) sich bereits in Moussons Lehrbuch der Physik unter der Bezeichnung: „Gesetz von Raoul Pictet“ findet.

Rudolf Schmidt.

950. **Bausenwein,** E. — *„Über die Abhängigkeit des Peltiereffektes Eisen-Konstantan von der Temperatur.“* Sitz.-Ber. der Wiener Akad., math.-naturw. Kl., Bd. 144, Abt. IIa, p. 1625—1633, 1905.

Die Versuche des Verf. ergaben, dass beim System Eisen-Konstantan die Abhängigkeit der Thermoelektrischen Kraft und des Peltiereffektes von der Temperatur durch eine Gerade darstellbar ist.

Nach Thomson ist:

$$\Pi = T \frac{dE}{dT}$$

Da Versuche des Verf. ergaben, dass $\frac{dE}{dT}$ konstant ist, müsste der Peltiereffekt der absoluten Temperatur proportional sein, was nach Verf. auch nicht angenähert der Fall ist R. Kremann.

951. Jaeger, W. und **von Steinwehr,** H. — *„Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herrn Th. W. Richards, L. J. Henderson und G. S. Forbes über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung usw. in der Kalorimetrie."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 428—432, 1906.

Richards und seine Mitarbeiter haben einige Mitteilungen der Verff. übersehen, in denen die Trägheit des Thermometers als Fehlerquelle eingehend diskutiert wurde. Die bezügliche Korrektur hängt von dem Verhältnisse der Abkühlungskonstante des ganzen Kalorimeters zu derjenigen des Thermometers ab; sie beträgt selbst im ungünstigen Falle nur 1—2 Promille. Die sonstigen Fehler der Quecksilberthermometer sind erheblich grösser, so dass von einer Fälschung der bis jetzt vorliegenden kalorimetrischen Messungen infolge dieser Fehlerquelle kaum die Rede sein kann. Über Platinthermometer, die den Quecksilberthermometern in vielfacher Richtung überlegen sind, und bei denen dünne Platindrähte isoliert in feine Metallröhrchen eingeschlossen sind, werden die Verff. in einer späteren Mitteilung berichten. E. Abel.

952. Betz, W. — *„Eine Methode zur Bestimmung der Dicke und optischen Konstanten durchsichtiger Metallschichten."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 590—605, 1905. (Auszug a. d. Leipz. Diss. 1905.)

Verf. gibt eine Methode an, aus den Grössen der elliptischen Polarisation des durchgegangenen Lichtes und aus Intensitätsbeobachtungen die Dicke, den Brechungs- und Absorptionskoeffizienten durchsichtiger Metallschichten zu bestimmen. Die entsprechenden Formeln werden aus den Gleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie hergeleitet, und die Theorie an Silber- und Kupferspiegeln geprüft. Einzelheiten der Rechnung und der Beobachtung müssen dem Original entnommen werden.

Rudolf Schmidt.

953. Becquerel, F. — *„Sur les variations des bandes d'absorption d'un cristal dans un champ magnétique."* C. R., t. 142, p. 874—876, 1906.

Les bandes d'absorption du xénotime sont modifiées par un champ magnétique.

Quand l'axe optique est dirigé suivant les lignes de fore, le spectre ordinaire est seul visible; l'excitation du champ magnétique produit une diffusion des bords de toutes les bandes et pour la bande 522.14 un dédoublement considérable.

En opérant avec un dispositif convenable, on constate que les vibrations circulaires de même sens ne sont pas toutes déplacées du même côté; avec la bande 522,14 l'effet produit est en sens inverse du sens observé dans les manifestations du phénomène de Zeeman.

Pour expliquer le fait remarquable de la variabilité de sens dans lequel le champ magnétique déplace des vibrations circulaires de même sens, l'auteur admet que certaines bandes correspondent à des vibrations d'électrons positifs. C. Marie.

954. Becquerel, J. — *„Sur la corrélation entre les variations des bandes d'absorption des cristaux dans un champ magnétique et la polarisation rotatoire magnétique."* C. R., t. 142, p. 1144—1146, 1906.

L'auteur a montré précédemment que dans les cristaux de xénotime, les bandes d'absorption se comportent comme si elles résultaient de vibrations, les unes d'électrons négatifs, les autres d'électrons positifs; il décrit

une expérience qui met en évidence la polarisation rotatoire magnétique dans une lame de xénotime normale à l'axe.

Le sens du phénomène observé correspond à une polarisation rotatoire négative de la partie non absorbée de la radiation incidente à l'intérieur des bandes correspondant à des électrons négatifs et positive à l'intérieur des bandes d'électrons positifs. En dehors des bandes le sens de la rotation est inverse de sens de la rotation à l'intérieur.

L'auteur indique en outre des expériences qui mettent en évidence la variation rapide de l'indice au voisinage et à l'intérieur des bandes ou la différence de phase que prennent dans un champ magnétique deux vibrations circulaires inverses; différence de phase dont on s'est servi pour expliquer la polarisation rotatoire magnétique. C. Marie.

Stöchiometrie.

955. Guye, P. — *„Über das Atomgewicht des Stickstoffs."* Chem. Ber., 39, p. 1470—1476, 1906.

Neubestimmungen des Atomgewichts des Stickstoffs auf physikochemischem Wege ergaben

$$N = 14{,}009 \text{ (i. M.)}$$

auf chemischem Wege

$$N = 14{,}010 \text{ (i. M.)}$$

in Übereinstimmung mit den vom Verf. früher mitgeteilten Werte und den Grayschen Werten

$$(N = 14{,}085).$$

Es wird deshalb die von der internationalen Atomgewichtskommission getroffene Entscheidung, die alte Zahl $N = 14{,}04$, beizubehalten, nicht länger haltbar sein.

Für die Praxis empfiehlt sich die abgerundete Zahl $N = 14$.

R. Kremann.

956. Urbain, G. — *„Poids atomique et spectre d'étincelle du terbium."* C. R., t. 142, p. 957—959, 1906.

Pour $O = 16$, $H = 1{,}007$, $S = 32{,}06$ on déduit du dosage de l'eau dans le sulfate $(SO_4)_3Tb_2$, $8\,H_2O$ la valeur $Tb = 159{,}22$ (Ecarts maximas de 5 expériences $+ 0{,}08$ $- 0{,}05$).

On trouvera en outre dans l'original la liste des séries les plus caractéristiques. C. Marie.

957. Boisson, H. — *„Sur les variations de quelques propriétés du quartz."* C. R., t. 142, p. 881—883, 1906.

Densité. Pour deux échantillons (cubes de 5 cm. et de 4 cm. de côté) la densité varie entre 2,650642 et 2,650737.

Dilatation. Entre 0 et 40° (cube de 5 cm).

Direction parallèle à l'axe $e = e_0\,(1 + 10^{-8}\,[695{,}1\,t + 1{,}10\,t^2])$.

„ perpendiculaire $e = e_0\,(1 + 10^{-8}\,[1284{,}0\,t + 1{,}80\,t^2])$.

Indice de réfraction. On trouve des variations suivant la région du cube étudiée.

Exemple (cube de 5 cm.). Indice ordinaire (11°), radiation rouge du cadmium

0,5427286 et 1,5427335

raie verte du cadmium

1,5486769 et 1,5486821.

Pour le cube de 4 cms. on trouve pour les mêmes séries

1,5517905 et 1,5579411.

Il en est de même pour les indices extraordinaires qui varient entre

1,5517766 et 1,5517844

pour le même cube et le raie verte. Pour l'autre cube on a 1,5517905.

Pouvoir rotatoire (à 10 ⁰ radiation verte du mercure).

255,025 ⁰ pour le cube de 4 cm.
155,012 ⁰ „ „ „ „ 5 „

Conclusion. Il est impossible de savoir si la surface d'onde ordinaire du quartz est une sphère, et une surface de révolution pour l'onde extraordinaire. C. Marie.

958. Wiebe, H. F. — *„Über die Beziehung des Schmelzpunktes zum Ausdehnungskoeffizienten der starren Elemente."* Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 1076—1079, 1906.

Der Verf. stellt die Regel auf, dass der Gesamtwärmeinhalt des Atoms beim Schmelzpunkt dem Ausdehnungskoeffizienten umgekehrt proportional ist. Bezeichnet man a das Atomgewicht, c die spezifische Wärme, T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes, α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten, so ist

$$\alpha = \frac{1}{2{,}6\ a \cdot c\ T}.$$

Die Konstante 2,6 ergab sich i. M. aus 23 Elementen. Da nach dem Dulong-Petitschen Gesetz $a \cdot c = 6{,}4 =$ konst. ist, ist

$$\alpha = \frac{1}{16{,}6 T}$$

Da

$$16{,}6 = \sqrt{275} = \sqrt{\frac{1}{\beta}}$$

ist, wo β den Ausdehnungskoeffizienten der Gase bedeutet, wird

$$(\alpha\ T)^2 = \beta.$$

Diese Regel trifft bei einer Reihe von Elementen in ziemlicher Annäherung zu. R. Kremann.

959. van Iterson, G. jun. — *„Ableitung einiger bekannten Formeln aus einer allgemeinen Zustandsgleichung."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 53, p. 633—640, 1906.

Unter alleiniger Voraussetzung einer Zustandsgleichung mit drei gegenseitig unabhängigen Konstanten, welche bei grossen Werten für v und T und bei kleinen für p in die Boyle-Gay-Lussacsche Gleichung übergehen muss, wird die bekannte Beziehung zwischen den reduzierten kritischen Daten, dann die aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände folgenden Gesetze für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf, ferner die Guldbergsche und Troutonsche Regel abgeleitet. E. Abel.

960. Wildermann, Meyer. — *„Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen."* (Antwort an die Herren Nernst und Hausrath.) Ann. d. Phys. (4), Bd. 19, p. 432—438, 1905.

Im Auszug nicht wiederzugeben. W. Kösters.

961. Bogdan, Petru. — *„Der Dissoziationzustand der Salpetersäure."* ZS. f. Elektrochem., Bd. XI, p. 824—826, 1905.

Wässerige Lösungen von Salpetersäure werden mit Äther geschüttelt, in welchem, wie Vorversuche zeigen, Salpetersäure das normale Molekulargewicht hat, und aus dem Teilungsverhältnis nach der Methode von Rothmund und Drucker (ZS. f. physik. Chem., Bd. 46, p. 827) der Dissoziationszustand der Salpetersäure bestimmt. Sind C die Konzentrationen im Wasser, Z die im Äther, so muss nach dem Ostwaldschen Gesetz für zwei verschieden konzentrierte Lösungen

$$\frac{Z_1}{Z_2}\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^2 = 1$$

sein. Da dies annähernd zutrifft, so ist gezeigt, dass auch für die Salpetersäure, also für einen stark dissoziierten Elektrolyten, das Ostwaldsche Gesetz gilt.
O. Brill.

962. Morgan, J. Livingston R. and **Kanolt,** C. W. — *„The combination of a solvent with the ions."* J. Am. Chem. Soc., 28, p. 572—588, 1906.

1. When a solution of silver nitrate in a mixture of ethyl alcohol and water was electrolyzed, changes in the composition of the solvent about the poles indicated that water was carried by the silver ion. The results did not indicate the presence of more than one molecule with each silver ion.
2. It is pointed out that the same conclusion can be drawn from the work of Lobry de Bruyn with silver nitrate dissolved in mixtures of methyl alcohol and water.
3. When silver nitrate and calcium nitrate were both dissolved in a mixture of ethyl alcohol and water, the changes in the composition of the solvent upon electrolysis were so small that they may have been due to the hydration of the silver alone, and hence there is no evidence of the hydration of the calcium ions. However, it is not proved that they are not hydrated.
4. By the electrolysis of a solution of silver nitrate in a mixture of pyridine and water, it was found that a large proportion of the pyridine present was combined with the silver ions.

Authors.

963. Marckwald, W. und **Meth,** R. — *„Über optisch-aktive Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten."* Chem. Ber., 39, p. 1171 bis 1177, 1906.

Der einzige bisher bekannte Fall von optischer Aktivität ohne asymmetrisches Atom liegt in den Inositen vor. Van't Hoff hatte vorausgesehen, dass die Allenderivate der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!\!>C = C = C\!\!<\!\!\begin{matrix} c \\ d \end{matrix}$$

in zwei spiegelbildisomeren Formen existieren sollten. Da die Darstellung von derartigen Allenderivaten Schwierigkeiten verursachte, versuchten die Verff. eine oder beide Äthylenbindungen durch geeignete Polymethylenringe zu ersetzen. — In der Tat gelang den Verff. die 1 Methyl-cyclo-hexyliden-4-essigsäure der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>C = \begin{matrix} COOH \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}$$

in eine linksdrehende ($[\alpha]_D = -10{,}4^0$)
und in eine rechtsdrehende Form ($[\alpha]_D = +9{,}3^0$)
durch Bildung von Cinchoninsalzen zu zerlegen. R. Kremann.

Chemische Mechanik.

964. Schiller, N. — „*Die Bedeutung der Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temperatur bei der Feststellung der Phasenregel.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 451—454. 1906.

Der Verf. führt eine Berechnung der Phasenanzahl durch unter Berücksichtigung des Umstandes, dass bei den einzelnen Temperaturen, bei denen die möglichst grosse Phasenanzahl auftreten kann, die Derivierte des Druckes, als Funktion der Temperatur betrachtet, unstetig wird. E. Abel.

965. Schiller, N. — „*Einige Bemerkungen über das gegenseitige Verhalten des aufgelösten Stoffes und des entsprechenden Lösungsmittels.*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 455—462. 1906.

In Fortführung früherer theoretischer Betrachtungen (Archives Néerlandaises [2], 4, p. 525, 1901) gelangt Verf. auf mathematischem Wege zu dem Schlusse, dass Lösungen sich in bezug auf die Druckverteilung so verhalten, als ob der in ihnen gelöste Stoff einen Schwarm frei schwimmender Körperchen bilden würde. Einige Folgerungen aus dieser Auffassung werden entwickelt, E. Abel.

966. Smits, A. — „*Über die verborgenen Gleichgewichte in den p-x-Durchschnitten eines binären Systems, die durch das Auftreten fester Stoffe verursacht werden.*“ ZS. f. phys. Chem., Bd. 54, p. 498—509, 1906.

Theoretische Erörterungen über binäre Systeme, bei wechselnder Temperatur und Druck, wenn neben Flüssigkeit- und Gasphase noch feste Phasen auftreten. D'Ans.

967. Kremann, R. — „*Über das Lösungsgleichgewicht zwischen 2,4-Dinitrophenol und Anilin.*“ Sitz. Ber. d. Wiener Akad., math.-naturw. Klasse, Sitzung vom 10. Mai 1906.

Durch Aufnahme eines Schmelzdiagrammes ergibt sich, dass die beiden Stoffe miteinander zu einer Verbindung im äquimolekularen Verhältnisse zusammentreten. Autoreferat.

968. Kremann, R. — „*Über die Kinetik der Abspaltung der Acylgruppen bei den Estern mehrwertiger Alkohole durch OH-Ionen im wässerigen homogenen System.*“ Sitz.-Ber. der Wiener Akad., math.-naturw. Klasse, Sitzung vom 10. Mai 1906.

Der Verfasser untersucht die Reaktionsordnung der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin in homogener Lösung mit wässerigem Alkali. Beide Reaktionen verlaufen als Reaktionen zweiter Ordnung und nicht, wie in der Literatur öfter die Vermutung ausgesprochen worden war, polymolekular. Die absoluten Werte der Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat sind mehr als das zweifache, die von Triacetin mehr als das Dreifache des Wertes der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat ceteris paribus. Der Temperaturkoeffizient der Verseifungsgeschwindigkeit der beiden

Ester mehrwertiger Alkohole ist von dem Werte des Temperaturkoeffizienten der Verseifung von Äthylacetat nicht wesentlich verschieden.

Autoreferat.

969. Sheppard, S. E. — *„The Theory of Alkaline Development, with Notes on the Affinities of Certain Reducing Agents."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 530—550, 1906.

The subject matter of the paper is divided into two parts, Part I dealing with „The Reactions between Hydroxylamine and Hydrogen Peroxide respectively with Silver Salts, with some Notes on the Reactions of Organic Developers", and Part II with „The Statics and Dynamics of Development with Alkaline Reducers".

The methods employed for the quantitative study of development were those described in Proc. Roy. Soc., 74A, p. 451, 1905; the developers studied were hydroxylamine, quinol, „metol" (p-aminophenol), methyl-p-aminophenol, and hydrogen peroxide; ferrous oxalate, which has already been fully studied, was taken as a standard.

The results obtained are numerically tabulated as follows:

K = Velocity of development in $N/_{10}$ solution at 20°.
R = Reducing power, that is, the number of molecules of silver bromide reduced by one molecule of reducer.
E = Efficiency, or velocity compared with ferrous oxalate divided by reducing power.
T.C. = Temperature coefficient or K + 10°/K.
F = Energy, that is, concentration of bromide producing the same retardation as $N/_{100}$ bromide with ferrous oxalate.

Developer	R	K	E	T.C.	F
Ferrous oxalate $Fe(C_2O_4)_2''$	1	0,061	1,00	1,70	0,01 N = 1,00
Hydroxylamine NH_2O' . . .	1	0,305	5,0	2,10	0,0113 N = 1,13
Quinol $C_6H_4O_2''$	2	0,146	1,2	2,80	0,0052 N = 0,52
					0,0073 N = 0,73
p-Aminophenol $C_6H_4\langle{}^{O'}_{NH'}$	(2)*	0,550	4,5	1,5	0,034 N = 3,4
Methyl-p-aminophenol $C_6H_4\langle{}^{O'}_{N \cdot CH'_3}$	(2)*	0,500	4,4	1,25	—
Hydrogen peroxide O_2H' . .	1	—	—	—	—

E. W. Lewis.

970. Bach, A. — *„Einfluss der Peroxydase auf die alkoholische Gärung."* Chem. Ber., 39, p. 1664—1668, 1906.

Versuche des Verf. ergaben, dass aktive Peroxydase auf die zellfreie alkoholische Gärung einen hemmenden Einfluss ausübt.

R. Kremann.

971. Bach, A. — *„Über das Schicksal der Hefekatalase bei der zellfreien alkoholischen Gärung."* Chem. Ber., 39, p. 1669—1670, 1906.

*) Varies with concentration from 1 to 2.

Der Verf. findet, dass der Katalasegehalt des Zymins bei der Autolyse langsam aber regelmässig abnimmt. In Gegenwart von Zucker, also bei der alkoholischen Gärung, wird die bei der Autolyse stattfindende Zerstörung der Katalase stark beschleunigt. In beiden Fällen ist die Zerstörung der Katalase mit zunehmender Verdünnung des Zymins grösser.

R. Kremann.

972. Bach, A. — *„Einfluss der Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase."* Chem. Ber., 39, p. 1670—1672, 1906.

Die spezifische Wirkung der Katalase auf Hydroperoxyd wird durch Anwesenheit von Peroxyd nicht gestört. Immerhin wird die Zerstörung der Hefekatalase bei der Zymingärung des Zuckers durch die Anwesenheit von aktiver Peroxydase beträchtlich beschleunigt. R. Kremann.

973. Holdermann, K. — *„Über den Einfluss von katalytisch wirkenden Zusätzen bei der Substitution aromatischer Kerne."* Chem. Ber., 39, p. 1250—1258, 1906.

Bei Sulfurierung von Anthrachinon durch H_2SO_4 allein bildet sich fast ausschliesslich β-Sulfosäure, bei Anwesenheit von Hg fast ausschliesslich α-Sulfosäure. — Der Verf. untersuchte nun die interessante Frage, ob diese eigenartige Wirkung des Quecksilbers auf Sulfurierung von Anthrachinon und dessen Derivate beschränkt ist, oder auf andere Ringsysteme und andere Substitutionen übertragen werden kann. Es stellte sich heraus, dass weder bei der Sulfurierung, noch bei der Nitrierung von Toluol, Nitrobenzol, Benzoesäure und α-Naphtol ein Einfluss von Metallsalzen zu beobachten war. Bei der Sulfurierung des Anilins begünstigt Quecksilberzusatz die Oxydationswirkung, ähnlich wie bei Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure. Ein dem oben erwähnten Einfluss analoger, wurde nur bei der Nitrierung von Anthrachinonderivaten beobachtet. R. Kremann.

974. Hollemann, A. F. — *„Über den Einfluss von Zusätzen bei der Substitution in aromatischen Kernen."* Chem. Ber., 39, p .1715—1716, 1906.

Im Hinblick auf die Untersuchungen von Holdermann (cf. Ref. No. 973, Bd. III, 1906) weist Verf. auf seine Untersuchungen hin, nach denen Wassereinfluss von erheblichem Einfluss auf die Nitrierung ist. — Von erheblichem Einfluss ist auch die Wirkung der Schwefelsäure bei der Nitrierung von Nitrobenzol und Benzoesäure. R. Kremann.

975. Bredig, G. und **Fraenkel,** W. — *„Über antikatalytische Wirkungen des Wassers."* Chem. Ber., 39, p. 1756—1760, 1906.

Die durch Säuren katalytisch beschleunigte Reaktion von Curtius:

$$N_2 : HC \cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5 \cdot O \cdot H_2C \cdot CO_2CM_5 + N_2$$

in absolutem Alkohol, wird durch geringe Mengen, 0,18 %, Wasser merklich verzögert, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch genannte Menge Wasser um etwa den fünften Teil sinkt. Auch der Zerfall der Oxalsäure in Wasser, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd durch konzentrierte Schwefelsäure wird durch geringe Mengen Wasser katalytisch verzögert, wie Bredig und Lichty fanden.

Bredig verwahrt sich gegen die von Loevenhart ausgesprochene Ansicht, er hätte einen Körper, im besonderen Falle Blausäure, als allgemeinen Antikatalysator bezeichnet. R. Kremann.

976. Abel, E. und **v. Fürth,** O. — *„Zur physikalischen Chemie des Oxyhämoglobins. Das Alkalibindungsvermögen des Blutfarbstoffes."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 349—359, 1906.

Untersuchung wurde in Angriff genommen, um das Oxyhämo-
moglobin-Potential und auf diese Weise das Gleichgewicht Oxy-
bin ⇄ Hämoglobin + O_2 auf elektrochemischem Wege zu ermitteln.
Oxydationspotential nur bei bekanntem Gehalt an OH′-Ionen definiert
rde in vorliegender Arbeit zunächst das Verhalten des Oxyhämoglobins
letztere festgelegt. Es zeigte sich, dass der Blutfarbstoff gegen
en weit empfindlicher ist, als gegen OH′-Ionen; die kritische Kon-
tion an Hydroxylionen, die noch keine Veränderung des Blutfarbstoffs
rruft, liegt bei einem Gehalt von 10^{-4} OH′. Die H˙-Ionenkonzentration
inen Hämoglobinlösungen, nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler aus
hämoglobinkristallen hergestellt, beträgt $0{,}7 \cdot 10^{-7}$. Das Alkalibindungs-
mögen des Hämoglobins wurde auf elektromotorischem Wege durch
stimmung des H_2-Potentials in der betreffenden Lösung gegen die $\frac{n}{1}$
Kalomelelektrode gemessen. Bei steigendem Zusatze von Alkali nimmt die
vom Blutfarbstoff addierte Menge zunächst proportional dem zugesetzen
Alkali, dann langsamer als proportional zu, und erreicht mit einer Addition
von etwa 51 mg NaOH pro 1 g Blutfarbstoff ihr Maximum, wie im Mittel
aus einer beträchtlichen Reihe verschieden abgeänderter Versuche hervorgeht.
Die Addition von Alkali ist ein in seiner letzten Phase langsam abklingender
Prozess, der durch Messung der jeweiligen elektromotorischen Kraft gut ver-
folgbar ist. Da Oxyhämoglobin durch Wasserstoff reduziert wird, so konnte
das Alkalibindungsvermögen oxydierter Blutfarbstofflösungen nur durch
passende Extrapolation auf den Reduktionswert Null ermittelt werden. Es
zeigte sich, dass das H_2-Potential in Oxyhämoglobinlösungen durchaus
niedriger liegt als in gleich konzentrierten und mit gleicher Menge Alkali
versetzten Hämoglobinlösungen. Nach Massgabe der Reduktion durch
Wasserstoff steigt des Potential auf den ursprünglichen Hämoglobinwert.
Diese Potentialerniedrigung beruht offenbar auf einer Depolarisation der
H_2-Elektrode durch den Oxyhämoglobinsauerstoff, da für die weiter mögliche
Annahme, dass die OH′-Ionen vom Oxyhämoglobin weitgehender addiert
werden als von Hämoglobin, der — quantitativ übrigens nicht streng repro-
duzierbare — Potentialabfall in der Regel zu erheblich ist. Der Verlauf
eines in dieser Hinsicht besonders auffälligen Versuches wird ausführlicher
beschrieben.

Autoreferat (E. Abel).

Thermochemie.

977. **Tschelinzeff, W.** — *Thermochemische Untersuchung der Zersetzung von magnesium-organischen Ätherkomplexen durch Wasser.* Chem. Ber., 39, p. 1674—[illegible]. 1906.

Der Verf. ermittelte die Zersetzungswärme der Ätherate, die aus individuellen magnesium-organischen Verbindungen erhalten worden sind, sowie die Zersetzungswärme der nach der Grignardschen Methode dargestellten Ätherate durch Wasser. Bei den untersuchten vier homologen Körpern stimmten die Zersetzungswärmen jedesmal so vorzüglich überein, dass an der Identität der nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Ätherate nicht gezweifelt werden kann.

R. Kremann.

Wenn man individuelle magnesium-organische Verbindungen vom Typus RMgX (R = Alkylrest, X = Halogen) mit Wasser zersetzt:

$$RMgX + Aq = RH + {}^1/_2\, MgJ_2Aq\; {}^1/_2\, Mg(OH)_2 + T,$$

so setzt sich die Wärmetönung T zusammen aus zwei addenden Wärmetönungen t_1 und t_2. Diese Addenden sind die Wärmetönungen bei der Bildung der Ätherverbindungen t_1:

$$RMgX + 2\,R_2O = RMgX \cdot 2\,R_2O + t_1$$

und die Wärmetönungen beim Zerfall dieser Ätherverbindungen durch Wasser t_2:

$$RMgX\,2\,R_2O + Aq = RH + {}^1/_2\, MgJ_2 \cdot Aq + {}^1/_2\, Mg(OH)_2 + 2\,R_2O + t_2.$$

Die experimentell ermittelten Werte von T stimmen mit der Summe der Einzelwerte $t_1 + t_2$ innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes überein.

Ordnet man die Verbindungen vom Typus RMgX mit verschiedenen Radikalen R nach ihrer Zersetzungswärme im abnehmenden Sinne, so ergibt sich folgende Reihe der Radikalen:

1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$
2. $(CH_3)_2 > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$
3. $CH_3 \cdot CH_2$
4. $(CH_3)_2 > CH \cdot CH_2$

R. Kremann.

979. Tschelinzeff, W. — „*Bildungswärme der individuellen magnesium-organischen Verbindungen aus den Elementen und die Wärmetönung ihrer Darstellungsreaktion aus halogenierten organischen Verbindungen und Magnesium.*" Chem. Ber., 39, p. 1686—1690. 1906.

Aus den Zersetzungswärmen der magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus RMgX werden die Bildungswärmen aus den Elementen abgeleitet. Es ergab sich, dass dieselben mit steigendem Atomgewicht der Radikale R zunehmen, also keinen Parallelismus mit den Zersetzungswärmen zeigen. Ferner wurde aus den Bildungswärmen die Wärmetönung ermittelt, welche die Reaktion der Jodide mit Magnesium bei der Darstellung gemischter magnesium - organischer Verbindungen begleitet. — Für die Reaktion:

$$Mg + C_2H_5J = C_2H_5MgJ + Q$$

ergibt sich die Wärmetönung Q zu $+ 50 \cdot 8$, bzw. 36,0 Kal., je nachdem man die Werte von Thomson oder Berthelot zugrunde legt. Die Wärmetönung ist also eine recht beträchtliche. R. Kremann.

Elektrochemie.

980. Plotnikow, W. A. — „*Über die Verbindungen von Dimethylpyron mit Trichloressigsäure. Elektrisches Leitvermögen der Lösungen in Äthylenbromid, Chloroform und Benzol.*" Chem. Ber., 39, p. 1794 bis 1804. 1906.

Dimethylpyron bildet mit Trichloressigsäure zwei gut kristallisierbare Additionsprodukte; dass eine hat die Zusammensetzung des normalen ($C_7H_8O_2 \cdot CCl_3 \cdot COOH$), das andere die eines sauren Salzes ($C_7H_8O_2 \cdot CCl_3COOH$). Die beiden Dimethylpyronverbindungen weisen ein ganz deutliches und bequem messbares Leitvermögen in C_2H_5Br, $CHCl_3$ und C_6H_6 als Lösungsmitteln auf. Die Leitfähigkeitskurven jeder Verbindung sind für alle ge-

nannten Lösungsmittel analog konstruiert und weichen vom „normalen" Typus merklich ab. In Äthylenbromid leiten die Verbindungen besser als in Chloroform, in diesem besser denn in Benzol. Das saure Salz leitet besser als das neutrale. Mit dem Verhalten der beiden Salze stehen im Einklang die Wernerschen Kordinatenformeln, wobei als Kordinatenzahl für Sauerstoff die Zahl 6 gewählt wird.

Ungeachtet der sehr kleinen Werte der Dielektrizitätskonstante und des Fehlens der Assoziation besitzen Äthylenbromid, Chloroform und Benzol einigen Stoffen gegenüber ein merkliches Leitungsvermögen.

R. Kremann.

981. van Dijk, G. — „*Das elektrochemische Äquivalent des Silbers.*" Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 249—288, 1906.

Die exakten und sorgfätigen Bestimmungen des Verf. ergeben das elektrochemische Äquivalent des Silbers im absol. Massystem zu

$$\alpha = 0{,}011280 \text{ (C. G. S.)}.$$

Wegen der näheren Einzelheiten, die sich auf die Vergleichung verschiedener Voltameter, auf den Einfluss des Auswaschens, des Elektrolyten u.s.f. beziehen, muss auf das Original verwiesen werden.

R. Kremann.

982. Vanzetti. — „*Decomposizione elettrolitica di acidi organici bibasilici.*" (Elektrolytische Zersetzung organischer zweibasischer Säuren. Adipinsäure.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 15, p. 574—578. 1906.

Elektrolysiert man eine Lösung des sauren Kaliumsalzes der Adipinsäure in Wasser (27 %) und hält die Temperatur auf 30°, so entweicht neben CO_2 ein Kohlenwasserstoff, welcher Brom addiert und hierbei eine Flüssigkeit, welche ein Gemisch zweier isomerer Butylenbromide darstellt, liefert.

Der primär entstandene Rest

$$-OOC \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot COO-$$

spaltet leicht Kohlendioxyd (2 Mol) ab und es entsteht unter molekularer Umlagerung und Bildung einer Doppelbindung Butylen

$$CH_3CH_2CH = CH_2 \text{ und } CH_3CH = CHCH_3.$$

Die Bildung des isomeren Tetrametylens wurde nicht beobachtet. Die Ausbeute an gasförmigen Kohlenwasserstoffen C_4H_8 ist gering, infolge anodischer Oxydation.

R. Scuola Sup. di Agricoltura Labor. di Chimica organica. Milano.

H. Grossmann.

983. Svedberg, The. — „*Über die elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen. Zweite Mitteilung.*" Chem. Ber., 39, p. 1705—1714. 1906.

[illegible] hatte der Verf. eine [illegible] kolloidaler Metalle mitgeteilt, deren Grundgedanke [illegible] Funkens zur Zer- [illegible] man bei einer [illegible] mit verschiedenen [illegible] Der Verf. fand, dass [illegible] Wirkung besitzt als [illegible] von Metall- [illegible] als praktisch, weil [illegible] kleinen Bogenströmen [illegible]

[illegible] hauptsächlich Äthy- [illegible] in den meisten Fälle[illegible] die höheren Alkohole d[illegible]

aliphatischen Reihe, vor allem Isobutylalkohol. Auch durch Zusatz eines wenig dissoziierten Elektrolyten mit grossem positiven Ion oder durch Herabsetzung der Temperatur können die Lösungen haltbar gemacht werden.

Mittelst seiner Methode erhielt Verf. kolloidale Lösungen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle sowie der meisten übrigen Metalle, von C, Si, Se und Te. R. Kremann.

984. **Franklin,** W. S. and **Freudenberger,** L. A. — „*Reversible and irreversible electrolytic polarization.*“ Trans. Am. Electrochem. Soc., 7, p. 227 etc. Morgan.

985. **Betts,** Anson. — „*Phenomena of metal depositing.*“ Trans. Am. Electrochem. Soc., 8, p. 63—96. Morgan.

Photochemie einschl. Photographie.

986. **Bach,** A. — „*Einwirkung des Lichtes auf Uranylacetat.*“ Chem. Ber., 39, p. 1672—1673, 1906.

Der Verf. hatte aus früheren Versuchen (Moniteur Scientifique [417, 669, 1893]) geschlossen, dass die Reduktion von Uranylacetat zu einem Gemische von Urano- und Uranihydrat nur bei Belichtung und gleichzeitigem Durchleiten von CO_2, nicht aber durch einen dieser Faktoren allein, statt hat. Erneute Versuche des Verf. ergaben in Übereinstimmung mit Versuchen von Euler, dass Reduktion auch bei Abwesenheit von CO_2 erfolgt. Die Kohlensäure ist nur insofern wirksam, als sie den die Reduktion verhindernden Sauerstoff verdrängt. R. Kremann.

987. **Pochettino,** A. — „*Sul comportamento fotoelettrico del' Antracene.*“ (Über das photochemische Verhalten von Anthrazen.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 15, p. 355—363, 1906.

Verschiedene Proben von Anthrazen zeigten verschiedene Eigenfarbe wie Unterschiede in der Fluoreszenz bei der Bestrahlung im elektrischen Lichte, wobei Elektronen austreten. Durch die von Luther und Weigert (ZS. f. physik. Chem., 51, p. 297 u. 53, p. 385, 1905) beobachtete Umwandlung des Anthrazens in Dianthrazen erscheint die Wirkung des photoelektrischen Effekts noch komplizierter. Mit der Zeit zeigen die kristallisierten Präparate nicht oder nur wenig die geschmolzenen, ein Nachlassen des Effekts, nach dem Aufbewahren im Dunkeln aber erscheint es ungeschwächt wieder.

Auch magnetische Kraftlinien beeinflussen ihn. Auch in Benzol gelöstes Anthrazen zeigt den gleichen photoelektrischen Effekt.

Je grösser die Reinheit des Präparates ist, um so stärker ist der Effekt. Ähnliche Erscheinungen wie Anthracen zeigt auch Phenanthren, während Anthrachinon, Naphtol, Naphtalin, Alizarin und Fluoren, die überhaupt nur einen schwachen photoelektrischen Effekt zeigen, ein ähnliches Nachlassen desselben nicht erkennen lassen. H. Grossmann.

988. **Rubens,** H. — „*Über das Emissionsspektrum des Auerbrenners.*“ Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 725—738, 1905.

Mit Hilfe des Spiegelspektrometers und der linearen Thermosäule hat Verf. die Energieverteilung im gesamten sichtbaren und ultraroten Spektrum des Auerbrenners gemessen; die Ausschläge wurden an ca. 70 Stellen des

Spektrums zwischen $\lambda = 0{,}45\ \mu$ und $\lambda = 18\ \mu$ bestimmt und zwar für den Auerbrenner, für den Bunsenbrenner nach Entfernung des Strumpfes und für den Auerbrenner mit „entleuchtetem" Strumpf, d. h. einem solchen, der mit einer dünnen Eisenoxydschicht überzogen war. Diese Messungen gestatteten dann, mit Hilfe der Glühtemperatur des Strumpfes, die absolut zu 1800° angenommen wurde, und des Verhältnisses der Gesamtstrahlung des Auerstrumpfes zu derjenigen eines vollkommen schwarzen Körpers von gleicher Temperatur, Form und Struktur, das Emissionsvermögen des Auerstrumpfes zahlenmässig zu bestimmen. Bemerkenswert ist das Ergebnis, dass die so berechneten Emissionsvermögen sich überall kleiner als 1 ergeben, dass sie von einem hohen Wert im Blau (0,86) nach Rot hin stark abnehmen (0,062); in dem grossen Spektralgebiet von 1—5 μ, in welchem die Strahlung unserer meisten Lichtquellen am stärksten ist, sind die Emissionsvermögen des Auerstrumpfes äusserst gering (kleiner als $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$); erst im Gebiete der langen Wellen, in welchem die Strahlung nur einen sehr kleinen Bruchteil der Gesamtemission ausmacht, erreichen sie schliesslich Werte, welche der 1 nahe kommen. Aus der geringen Emission dunkler kurzwelliger Wärmestrahlen ist der ungemein günstige optische Wirkungsgrad des Auerstrumpfes zu erklären; rechnet man das sichtbare Spektrum von 0,4—0,7 μ, so sind nahezu 2 % der Gesamtstrahlung des Auerstrumpfes sichtbar.

Der zweite Teil vorliegender Untersuchung bezieht sich auf die Frage, welche Rolle die beiden Bestandteile des Strumpfes, Thoriumoxyd und Ceroxyd bei dieser so günstigen spektralen Verteilung des Emissionsvermögens spielen.

In der Emission des reinen ThO_2-Strumpfes fehlt das sichtbare Spektrum fast ganz und das kurzwellige Ultrarot ist sehr schwach. Erst im Gebiete grosser Wellenlängen ergeben sich grosse Emissionsvermögen. Das Emissionsvermögen des Ce_2O_3-Strumpfes dagegen besitzt nur im sichtbaren Gebiet und im Ultrarot von $\lambda = 10\ \mu$ Werte, welche der 1 nahe kommen; das Absorptionsvermögen dieser Substanz ist also bei sehr kurzen und sehr langen Wellen ausserordentlich viel grösser, als in dem Mittelgebiet zwischen $\lambda = 1$ und $8\ \mu$. Es ist daher leicht vorzustellen, dass ein geringer Zusatz von Ce_2O_3 zu dem ThO_2 genügt, um das gewünschte hohe Emissionsvermögen im sichtbaren Spektralgebiet hervorzubringen, ohne das Gebiet zwischen 1 und 8 μ wesentlich zu beeinflussen. In der Praxis hat sich tatsächlich ein Ce_2O_3-Gehalt von weniger als 1 % am günstigsten erwiesen.

Rudolf Schmidt.

989. **Lummer**, O. und **Pringsheim**, E. — *„Über das Emissionsvermögen des Auerstrumpfes."* Physik. ZS., Bd. 7. p. 89—92, 1906.

In einer von uns kürzlich (Phys.-Chem. Centrbl. 3, p. 410 u. 457) besprochenen Arbeit hat Rubens das Emissionsvermögen des Auerstrumpfs in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen $\lambda = 0{,}45\ \mu$ und $\lambda = 18\ \mu$ angegeben. Die Methode bestand darin, dass zunächst die Energieverteilung im Spektrum des glühenden Auerstrumpfs experimentell ermittelt und die erhaltene Energiekurve mit der aus der Planckschen Formel für den schwarzen Körper von gleicher Temperatur berechneten Energiekurve verglichen wurde. Die dazu erforderliche Messung der Temperatur des Glühstrumpfs geschah mit Hilfe des Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers.

Gegen diese Methode der Temperaturbestimmung werden von den Verff. der vorliegenden Mitteilung Einwendungen erhoben, indem sehr aus-

führlich gezeigt wird, dass man mittelst des optischen Pyrometers nur die „schwarze Temperatur“, nicht aber die wahre Temperatur der betreffenden Körper feststellen könne, dass somit die von Rubens gefundene Temperatur nur einen unteren Grenzwert darstelle und deshalb durchaus ungeeignet sei, einer Bestimmung des Emissionsvermögens des Auerstrumpfs als Grundlage zu dienen. A. Becker.

990. Rubens, H. — *„Über die Temperatur des Auerstrumpfes.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 186—189, 1906.

991. Lummer, O. und **Pringsheim**, E. — *Bemerkung zu der Abhandlung von H. Rubens: Über die Temperatur des Auerstrumpfes.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 189—190, 1906.

In Erwiderung der oben besprochenen Einwände von Lummer und Pringsheim gegen die von ihm benutzte Methode der Temperaturmessung des Auerstrumpfes teilt Rubens die Einzelheiten seiner Messungen genauer mit und gibt neue Versuche an, deren Ergebnis eine völlige Bestätigung seiner bisherigen Annahme über die Temperatur des Auerstrumpfs ist, so dass die von ihm ermittelten Emissionswerte nach wie vor als zutreffend betrachtet werden müssen, wie auch Lummer und Pringsheim jetzt in ihrer Bemerkung dazu anerkennen. A. Becker.

992. Siegl, K. — *„Demonstrationsversuch über die Fluoreszenzwirkung der durch Radium erzeugten Sekundärstrahlen.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 106—107, 1906.

Ein Radiumpräparat in einer Bleikapsel mit Glimmerfenster wird derart auf einen Baryumplatincyanürschirm gelegt, dass das Fenster vom Schirm abgewendet ist. Bringt man jetzt dem Fenster gegenüber eine Metallplatte an, so werden von den auffallenden Radiumstrahlen Sekundärstrahlen erzeugt, die durch Aufleuchten des Phosphoreszenzschirms wahrnehmbar sind. Es zeigt sich, dass die Sekundärstrahlung nicht mit der Dichte, sondern mit dem Atomgewicht der untersuchten Metalle wächst. A. Becker.

993. Gaubert, P. — *„Sur l'état des matières colorantes dans les cristaux colorés artificiellement.“* C. R., t. 142, p. 936—938, 1906.

Comme suite à ses recherches précédentes (Bull. de la Soc. française de Minéralogie, t. 23, p. 211, 1900, t. 25, p. 258, 1902, t. 28, p. 180 et p. 286, 1905) l'auteur étudie la repartition du bleu de méthylène dans les cristaux d'acide phtalique deposés au sein d'une solution aqueuse de cette matière colorante.

Il montre que le rapport des concentrations du bleu de méthylène dans l'eau et dans les cristaux est constant; la molécule colorée est donc la même dans les cristaux d'acide phtalique qu'elle colore et dans sa solution aqueuse. On a par suite affaire à une véritable solution solide.

Des expériences de même nature sur le bleu de méthylène et le nitrate d'urée ont donné le même résultat. C. Marie.

994. de Watteville, C. — *„Sur un nouveau dispositif pour la spectroscopie des corps phosphorescents.“* C. R., t. 142, p. 1078—1080, 1906.

Description d'un appareil qui donne des phosphorescences extrêmement intenses, dont le spectre peut être ainsi facilement photographié.

On trouvera le dessin de l'appareil dans le mémoire. C. Marie.

Chemie.

995. Werner, A. — *„Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen.“* Chem. Ber., 39, p. 1278—1292, 1806.

Nach Verf. kann dem „einfachen Valenzstrich“ nach Umständen ein verschiedener Affinitätswert entsprechen. Ein mehrwertiges Atom Me habe durch Verkettung mit anderen Atomen noch eine freie Valenz. Dann kann diese durch die Verkettung in ihrer Wirkung geschwächt sein. Für die Bindung mit einem zweiten Atom X ist dann ein geringer Affinitätsbetrag zur Verfügung. Die Folge davon ist, dass an X gewisse Affinitätsbeträge ungesättigt bleiben. Erreichen diese unabgesättigten Affinitätsbeträge einen bestimmten Wert, so geben sie Anlass zu neuen Atombindungen, zur Bildung von Molekülverbindungen.

Der Verf. gibt eine Reihe anorganischer Beispiele für seine Theorie. Bei Übertragung auf organisches Gebiet ist zu erwarten, dass das Triphenylmethan, in welchem die das Wasserstoffatom bindende Valenz geschwächt erscheint, Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen zeigt, was diesbezügliche Versuche des Verf. bestätigen. R. Kremann.

996. Erdmann, H. — *„Über einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs.“* Chem. Ber., 39, p. 1207—1211, 1906.

Flüssiger Stickstoff wird leicht gewonnen, wenn man das Gas mit geringem Überdruck durch flüssige Luft abkühlt. Flüssiger Stickstoff ist ein gutes Lösungsmittel .für niedrig siedende Flüssigkeiten, z. B. flüssiges Ozon.

Der Verf. ist damit beschäftigt, zu untersuchen, ob das Stickstoffthermometer das Wasserstoffthermometer ersetzen könnte. Zur Erledigung dieser Frage scheint es dem Verf. wichtig, zu untersuchen, ob Stickstoff als Flüssigkeit polymolekular ist oder nicht, was durch Messung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie geschehen soll.

R. Kremann.

997. Ewers, P. — *„Über das Vorkommen von Argon und Helium in den Gasteiner Thermalquellen“.* Physik. ZS., Bd. 7, p. 224—225, 1906.

Der Verf. hat 1650 cm^3 Quellgase aus der Grabenbäcker Quelle zu Gastein über glühendes metallisches Calcium geleitet, dann längere Zeit gefunkt und nach Entfernen des Sauerstoffs mittelst flüssiger Luft kondensiert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Dabei ergaben sich 22 cm^3, d. h. 1,33 Prozent Edelgas, wie früher schon Moureu gefunden hat, wovon wenigstens 97 Prozent aus Argon und nur höchstens 3 Prozent aus Helium bestand. A. Becker.

998. Rengade, E. — *„Sur l'oxydation directe du Césium et sur quelques propriétés du peroxyde de Césium.“* C. R., t. 142, p. 1149—1151, 1906.

L'oxygène parfaitement sec attaque le métal même a basse température (— 80 °). En présence d'un excès d'oxygène on a le peroxyde Cs_2O_4.

L'oxyde est jaune doré; sa densité est de 3,77 et il fond à 515 °.

C. Marie.

999. Barbieri, G. — *„Sulle forme superiori di combinazione dell'argento.“* (Über höhere Verbindungsformen des Silbers.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 15, p. 500—504, 1906.

Nach Piccini (Zeitschr. f. anorg. Chem., 12, p. 169, 1896) unterscheidet man die höheren Oxyde, welche dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechen, von den wahren Peroxyden, welche in saurer Lösung PbO_2, MnO_2, $KMnO_4$ reduzieren können. Das nach den Angaben von Sulc (ZS. f. anorg. Chem., 24, p. 309, 1900) durch Elektrolyse von Silbernitrat hergestellte höhere Oxyd des Silbers besitzt diese Reduktionsfähigkeit nicht, ist also kein wahres Peroxyd, sondern ein höheres Oxyd. Die Angabe von Mulder (Rec. trev. chem. Pays-Bas, 17, p. 129, 1898), dass aus dem Superoxyd mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entstehe, ist unrichtig. Silbersuperoxyd oxydiert in der Kälte salpetersaure Lösungen von Cero- zu Cerisalzen. Auch in alkalischer Lösung entstehen höhere noch nicht genau charakterisierte Oxydationsverbindungen des Silbers, wenn man eine konzentrierte Lösung von $KHCO_3$ mit Silberelektroden elektrolysiert, wobei sich schwarzes Superoxyd abscheidet und die Anodenflüssigkeit rotbraun wird. Ammoniak entfärbt die Lösung, ebenso Wasserstoffsuperoxyd oder Reduktionsmittel. Bequemer lässt sich eine solche rotbraune Lösung durch Zusatz von Persulfaten zu einer Bikarbonat und pyrophosphathaltigen Silberlösung erhalten. In diesen Lösungen ist Silber mehr als einwertig. Sie wirken auf alkalische Ferro- und Kobaltlösungen oxydierend ein. Die Löslichkeit der Salze des mehrwertigen Silbers und Tendenz zur Komplexbildung erscheint entsprechend den Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätsanschauungen erheblich gesteigert.

Lab. di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

H. Grossmann.

1000. Ley, H. und **Schaefer,** K. — *„Über Silbersalze von Säureamiden und Säureimiden II."* Chem. Ber., 39, p. 1259—1266, 1906.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit des Silbersuccinimids, sowie die Messung der Silberionenkonzentration in Lösungen dieses Salzes auf elektromotorischem Wege ergab, dass eine im Vergleich zu anderen Silbersalzen abnorm schwach dissozierte Verbindung, also eine komplexe Verbindung, vorliegt. Im Anschluss wurde auch Silbernitrit untersucht und der Versuch gemacht, die Konstitution dieser Salze plausibel zu machen.

R. Kremann.

1001. D'Ans, J. — *„Zur Kenntnis der sauren Sulfate I. Zwei saure Sulfate des Natriums."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 356—361, **1906.** (Im Auszuge Ber. 39. p. 1534—1535, 1906.)

Im System Na_2SO_4 — H_2SO_4 — H_2O wurden die folgenden Grenzpunkte bei 25° bestimmt:

In 1000 g Lösung Mole

	Na_2SO_4	H_2SO_4
$Na_2SO_4 \cdot 10\,aq$ — Na_2SO_4	2,256	0,884
Na_2SO_4 — $Na_3H(SO_4)_2 \cdot H_2O$	2,363	1,576
$Na_3H(SO_4)_2H_2O$ — $Na_3H(SO_4)_2$	2,091	2,611
und der metastabile Punkt		
Na_2SO_4 — $Na_3H(SO_4)_2$	2,437	1,666

D'Ans.

1002. Boulouch, R. — *„Sur l'existence des sulfures de phosphore: mixtes de phosphore et de sesquisulfure de phosphore."* C. R., t. 142, p. 1045 1047, **1906.**

L'auteur critique les travaux de Giran (C. R., t. 142, p. 398, 1906) sur le même sujet.

L'eutectique fondant à — 40° et signalé par Giran (concentration en soufre 0,335) n'existerait pas. C. Marie.

1003. Hollmann, R. — „*Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. III.*" ZS. f. phys. Chem., Bd. 54, p. 98—110.

Der Verf. hat die isomorphen Kombinationen des $(CuMn)SO_4$ und $(CuZn)SO_4$ untersucht.

Sie entsprechen den Spaltungstypen 2 und 14 (ZS. f. phys. Chem., Bd. 40, p. 561, 1902 und Bd. 50, p. 567, 1905). In bestimmtem Temperaturintervall können bei der Kombination $(CuZn)SO_4$ vier verschiedene Arten von stabilen Mischkristallen erhalten werden.

Diese Untersuchungen liefern auch Andeutungen dafür, dass unterhalb — 20° das $CuSO_4 \cdot 7$ aq beständig wird. D'Ans.

1004. Sahmen, R. — „*Über die Mischkristalle von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0° und 39°.*" ZS. f. phys. Chem., Bd. 54, p. 111 bis 120.

Diese Untersuchung sollte einen weiteren experimentellen Beitrag für die von Hollmann aufgestellten Spaltungstypen wasserhaltiger Mischkristalle liefern.

Bei verschiedenen Temperaturen wurde die Zusammensetzung gesättigter Lösung von $MnSO_4$ und $ZnSO_4$ zu und die aus diesen Lösungen sich ausscheidenden Mischkristalle bestimmt. Aus den ermittelten Werten konnte ein Spaltungsdiagramm gezeichnet werden. Zwischen 21 u. 26,5° können vier Arten von Mischkristallen auftreten.

Einzelheiten und Zahlen müssen im Original nachgesehen werden. D'Ans.

1005. Vanino, L. und **Hartl**, F. — „*Über die Bildung kolloidaler Goldlösungen mittelst ätherischer Öle.*" Chem. Ber., 39, p. 1696—1700, 1906.

Die Verff. finden, dass ätherische Öle, ebenso wie Alkohole, ausgezeichnete Kolloidatoren sind und sich zur Herstellung von Goldhydrosolen in ausgezeichnetem Masse eignen. R. Kremann.

1006. Henry, L. — „*Sur un nouvel octane, l'hexaméthyléthane.*" C. R., t. 142, p. 1075—1076, 1906.

Ce nouveau carbure vient compléter la série des dérivés méthylés symétriques de l'éthane; en ce ainsi:

$CH_3—CH_3$ Point d'Ebullition — 90°.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ + 1 environ.

$(CH_3)_2>CH—CH<(CH_3)_2$ + 58.

$(CH_3)_3\equiv C—C\equiv(CH_3)_3$ + 105°.

C. Marie.

1007. Lidoff, A. P. — „*Über Diimid, stickstoffwasserstoffhaltiges inertes Gas.*" Sitzungsber. d. Russ. Physik.-Chem. Ges., Dez. 1905.

In dieser Mitteilungen wurden folgende Schlussfolgerungen über die Existenz einer neuen Stickstoffwasserstoffverbindung niedergelegt, welche wahrscheinlich seiner Zusammensetzung nach das freie Diimid ist.

Diese Schlussfolgerungen basieren sich auf folgende Experimentaldaten:

1. Das Gewicht des Stickstoffes, welches sich bei der Oxydation der Hydrazinsalze, sowie beim langsamen Zerfallen der Diazoverbindungen bildet, wird immer etwas grösser bestimmt, als das des reinen Stickstoffes. So ist das Gewicht des Stickstoffes aus Hydrazin durchschnittlich aus 10 Bestimmungen gerechnet (1,312; 1,280; 1,315; 1,3304; 1,282; 1,333; 1,280; 1,285; 1,320; 1,293) = 1,303 und das Gewicht des Stickstoffes aus Diazoverbindungen im Durchschnitt aus 3 Bestimmungen = 1,308.
2. Der sich entwickelnde Stickstoff enthält fast immer, am meisten 0,5—3,0%, aber in einigen Fällen beim Zerfallen des Hydrazins auch viel mehr, bis 22% freien Wasserstoff, und
3. dass der Gas, nach Eliminierung des Wasserstoffes, völlig indifferent gegen die meisten Reagentien bleibt, löst sich schwach in Wasser und verändert sich selbst nicht beim längeren Glühen mit Kupferoxyd oder Sauerstoff.

Das Gewicht des Diimids, welches aus gleichen Volumina von Stickstoff und Wasserstoff besteht, ist 1,3405 gleich. Wie man sieht, ist das gefundene Gewicht des Gases in mehreren Fällen viel niedriger als das Gewicht des Diimids, aber es ist auch viel grösser, als das Gewicht des Stickstoffs; da nach den Reaktionsbedingungen und dem Gange der Vorbereitung des Gases zur Gewichtsbestimmung unmöglich war, dass im Gase irgend welches schwereres als Stickstoffgas bleibe, wie z. B. CO_2, N_2O, so darf man annehmen, dass hier die Vergrösserung des Gewichtes des Stickstoffes ein schwereres als Stickstoff indifferentes Gas verursacht und sich bei den obengenannten Reaktionen eine Mischung aus Stickstoff, Diimid und Wasserstoff entwickelt.

Folgende Reaktion zeigt die günstigsten Bedingungen zur Darstellung des Diimids:

$$N_2H_6Cl_2 + MgO + CuO = N_2H_2 + 2H_2O + CuO + MgCl_2,$$

man muss aber nur die Hälfte der nötigen Quantität des Kupferoxyds nehmen; das freiwerdende metallische Kupfer wirkt als Kontaktmasse und beschleunigt beim Erwärmen das Zerfallen des Diamids in Diimid und Wasserstoff:

$$N_2H_4 + Cu = N_2H_2 + H_2 + Cu,$$

jedenfalls sind die mittleren und letzteren Portionen des sich ausscheidenden Gases immer schwerer, als die ersteren. In einigen Fällen, dieser Gleichung gemäss, wurden auch grössere (16—22%) Quantitäten des Wasserstoffes gefunden, die freilich dem grösseren Gewichte des Stickstoffes parallel waren.

Vor der Bestimmung des Gewichtes des Gases, nach der Magnesium-Absorptionsmethode, wurde das Gas immer, nacheinander mittelst verdünnter Schwefelsäure, Kalilauge und Phosphor (in Hempelschen Gaspipetten) behandelt, mit Kupferoxyd bis konstantem Volum verbrannt und im Gasexsikkator durch Schwefelsäure 3—4 Stunden getrocknet.

In einigen Fällen, im Einklang mit der höheren oder niedrigeren Temperatur der Flamme, welche in ziemlich starken Grenzen wechselte, wurde beim starken Glühen mit Magnesium der Wasserstoff von neuem im Gase gefunden (von 1—5,5 ccm^3 auf 50—70 cm^3 des genommenen Gases). Da Wasserstoff mit Kupferoxyd sehr leicht verbrennt und auf die vorherige Verbrennung wurde grosse Sorge getragen, so kann dieser Wasserstoff nur

selbst aus dem Gase entstammen und wenn, wie es scheint, dass in der Hauptreaktion Diimid von Magnesium fixiert wird, gleich der Formel:

$$N_2H_2 + Mg_2 = 2NHMg,$$

indem sich Imidmagnesium bildet, so kann auch teilweise der Diimid beim Glühen mit Magnesium zerfallen, gemäss der Gleichung:

$$N_2H_2 + Mg_3 = N_2Mg_3 + H_2.$$

Das Gewicht des Stickstoffes, welcher sich bei der Oxydation der Hydrazinsalze bildet, variiert sehr, je nachdem man diese Oxydation ausführt. Ein viel schwereres Gas bekommt man, wenn man das Oxydationsmittel in kleineren Quantitäten in einen grossen Überschuss des Hydrazinsalzes nach und nach einfliessen lässt.

Als Oxydationsmittel wurden genommen:

1. Eine alkalische Lösung des roten Gmelinsalzes,
2. Kupferoxyd trocken oder in Gegenwart von Wasser und Alkali oder Erdalkali,
3. Magnesiumoxyd allein, gemäss der Gleichung:
$$N_2H_4H_2SO_4 + MgO = MgSO_3 + 2H_2O + N_2H_2,$$
indem wegen Nebenreaktion auch Ammoniak und schwefelige Säure austritt.
4. Kupfersulfat in Gegenwart von Chlornatrium oder Natriumhydroxydlösung.

Spätere Beobachtungen haben bewiesen, dass es ein schwereres als Stickstoff inertes Gas, aber in kleineren als aus Hydrazinquantitäten, auch aus Ammoniak bildet, wenn man z. B. in einen grossen Überschuss der gesättigten Chlorammoniumlösung, in welcher zur energischen Wasserstoffentwickelung eine Spirale aus amalgamiertem Aluminiumdraht eingelegt ist, langsam Kalium- oder Natriumnititlösung einfliessen lässt.

Die Existenz eines solchen inerten komplexen Gases, welches aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, kann in Parallele mit dem inerten stickstoffkohlenstoffhaltigen Gase gestellt werden, welches, bei dem Zerfallen des Dicyans durch Glühen mit dem durch Wasserstoff bis zum Konstanzgewicht reduziertes Eisen in feinster Verteilung sich bildet.

Da bei der Oxydation der Hydrazinsalze meistens mit Stickstoff auch kleinere Quantitäten des Wasserstoffes ausgetrieben werden, soll es gewiss einen kleineren oder grösseren Fehler, je nach den Reaktionsbedingungen, in den gasanalytischen Methoden nach sich führen, welche auf der Oxydation der Hydrazinsalze basiert sind.

Wenn man sich erinnert, dass die Hydrazinsalze in der Hauptmasse Endprodukt der Mineralisation der Eiweissstoffe sind, so kann man auch wohl vermuten, dass unter dem Einfluss der Oxydationsreaktionen, welche ja in der Natur recht verbreitet sind, sich eine spontane Elimination neben dem Stickstoffe auch des Diimids stattfindet und dass wahrscheinlich auch der Diimid ein normaler Bestandteil der Atmosphäre sein soll.

Autoreferat.

1008. McKenzie, A. — *„Studies in Asymmetric Synthesis. IV. The Application of Grignard's Reaction for Asymmetric Syntheses."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 365—383, 1906.

The only asymmetric syntheses recorded up to the present are those of active phenylmethyl- and phenylethylglycollic acids (Mc. Kenzie, Trans. Chem. Soc., 85, p. 1249, 1904; This Review, Bd. II, p. 119), of laevorotatory valeric acid (Marckwald, Ber. 37, p. 349, 1904), and of laevorotatory lactic acid (Mc. Kenzie, Trans. Chem. Soc., 87, p. 1373, 1905, This Review, Bd. III, p. 424).

...n extension of the method used in the
...the use of Grignard's reaction.
...de, magnesium isoamyl iodide,
...yl or l-menthyl benzoy-
...ned, in each case, of a

...tatory power than
...and that the active
...ate was used instead
...power than when the

...tained from the menthyl
...5), while under similar
...ester had $[\alpha]_D$ — 1.9°.
... acids, and of phenyl-α-
...yl ester were laevorotatory,
...rotatory.
...ained when magnesium phenyl
...en as the starting-point in the

...wards a magnesium alkyl iodide as
...acetoacetate, nor diethylacetoacetate
E. W. Lewis.

...P. — „Stéréoisomérie dans le groupe des
...liques." C. R. t. 142, p. 1087—1089.

...aires se dédoublent par la chaleur en donnant
...ns tous les cas où la stéréoisomérie est possible
...réoisomère instable.
...de ces isomères instables (lab.) croît avec le poids
α-methyl-α-oxypropionique donne ainsi à peu près
... que d'acide angélique; avec l'acide α-ethyl-α-oxy-
... l'isomère (lab.) à l'état presque pur.
... entre les points d'ébullition des deux acides stéréoisé-
...quand le poids moléculaire augmente. La stabilité des iso-
...-à-vis des réactifs chimiques croît avec le poids moléculaire;
...tant tous extrêmement sensibles à l'action des hydracides qui
...ment en isomères stables. Le trichlorure de phosphore donne
avec les isomères lab. les chlorures des acides stables.

C. Marie.

Jovitschitsch, M. — „*Über die Konstitution der Knallsäure.*" Lieb. ... 347, p. 233—247. 1906.

Nach Kekulé ist die Knallsäure als Nitroazetonitril $CH_2CH \cdot NO_2$ (...nn., 101, p. 200, 1856), nach Steiner (Ber., 16, p. 1484 u. 2419) als ...karbylamin

$$\begin{matrix} C = NOH \\ | \\ C = NOH \end{matrix}$$

aufzufassen, während Nef (Ann., 280, p. 303) die einfache Formel

$$C = NOH$$

annahm. Die Mängel der Nefschen Auffassung waren schon Scholl (Ber.,

23, 1894, p. 3505) vollkommen klar, der die Möglichkeit einer Gyoximhyperoxydstruktur

```
HC ——— CH
||      ||
N—O—O—N
```

in Erwägung zog, sich jedoch mangels experimenteller sicherer Beweise schliesslich für die Nefsche Formel aussprach. Dem Verf. gelang der experimentelle Beweis der Glyoximhyperoxydformel durch Abbau des Diisonitrosobernsteinsäureesters

```
C2H5OOC—C ——— C—COOC2H5
        ||      ||
        N—O—O—N
```

Aus diesem wurde das explosive Glyoximhyperoxydsilber

```
Ag—C ——— C—Ag
   ||      ||
   N—O—O—N
```

erhalten, welches als ein Isomeres des Silberfulminats aufzufassen ist. Die Arbeit spricht gegen die Ansichten von Nef und Steiner, da es vollständig rätselhaft erscheint, wie aus Äthylalkohol einer gesättigten Verbindung mit 2 Kohlenstoffatomen unter Mitwirkung von Salpetersäure bei einer äusserst lebhaften Reaktion eine ungesättigte Verbindung mit nur einem Kohlenstoffatom in fast quantitativer Ausbeute entstehen kann, während die Glyoximhyperoxydformel alle wichtigen Reaktionen der knallsauren Salze (die freie Säure ist bisher nicht in freiem Zustand erhalten worden) erklärt.

Chem. Lab. d. Kgl. serbischen Militär-Akad., Belgrad.

H. Grossmann.

1011. Möhlau, R. und **Litter,** H. — *„Zur Frage der Konstitution des Murexids und der Purpursäure."* Journ. f. prakt. Chem. (2), 73, p. 449—472, 1906.

Die Konstitution des Murexids wird von Matignon (Ann. chim. phys. (III), 28, p. 374, 1893), Piloty (Ann. Chem., 333, p. 22, 1904) und Slimmer und Stieglitz (Amer. chem. Journ., 31, p. 661, 1904) verschieden angegeben.

Die Arbeiten der Verff. führen zur definitiven Bestätigung der Stieglitzschen Formeln, nach der Purpursäure als ein Keton oder Chinonimid von der Formel

```
    NH—CO             CO—NH
CO <       > C—N = C <       > CO
    NH — C=—OH        CO—NH
```

und Murexid als der Methylester (Ersatz des Wasserstoffs der OH-Gruppe durch CH_3) aufzufassen ist. Die Farbnatur beider Verbindungen beruht im Gegensatz zu Piloty wahrscheinlich auf dem Umstande, dass ein Stickstoffatom zwei Ureïdringe verknüpft, von welchen der eine chinoiden Charakter hat, während der andere eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält.

Lab. f. Farbenchem., Technische Hochschule, Dresden.

H. Grossmann.

1012. Schlundt, H. and **Moore,** R. B. — *„The Chemical Separation of the Excited Activity of Thorium."* Transact. of the Amer. Electrochem. Soc., Vol. 8, p. 269 &c., 1905.

Summary of Results.

1. The experimental results obtained show that a separation of the products constituting the excited activity of thorium can be readily made by chemical methods.
2. After removing the matter deposited on a negatively charged wire exposed for a long period to thorium emanation with acids, Th B may be obtained practically free from Th A with a precipitate of ferric hydroxide by means of pyridine or fumaric acid. The other component, Th A, remains in solution, and upon evaporation it remains as a residue. Ammonia does not make a separation.
3. By precipitating barium sulphate (or lead sulphate) in a solution of Th A and Th B, Th A is found in the precipitate. The residue obtained by evaporating the filtrate decays in activity very rapidly, falling to half value in about fifty-six minutes — the characteristic rate of decay of Th B. The precipitation of silver chloride in an acid solution of Th A and Th B removes very little of either of the components from the solution.
4. No differences were observed in conducting the separations immediately or after a lapse of time.
5. The residue from the solution of Th A and Th B obtained by boiling the foils in hydrochloric acid is probably more readily volatilized than the deposit itself or the residue from the nitric acid solution.
6. A partial separation of the two components of the excited activity may be made by direct treatment of the deposit with an alcohol-water solution of fumaric acid.
7. The results of our experiments are readily explained by the theory of Rutherford as recently altered by him and Miss Slater. Our results clearly show that the first stage of the matter constituting the excited activity of thorium is an inactive product, Th A, with the slow rate of change, and that this produces the radio-active product Th B, which changes comparatively rapidly into the final product Th C.
8. The results harmonize with the conclusion of Rutherford and Soddy, that in the separation of Th X from ordinary thorium compounds, both Th A and Th B are precipitated with the thorium, and the result of the authors, that in the fumaric acid and pyridine separation of Th X the component Th B, of the excited activity, is simply present in the thorium precipitate.

Author (Schlundt).

013. **Schlundt,** Herman and **Moore,** Richard B. — „*The Chemical Separation of the Radioactive Types of Matter in Thorium Compounds.*" Jour. of Physic. Chem., vol. 9, p. 682 etc., 1905.

The principal results of the investigation are summarized as follows:

1. The separation of the radio-active types of matter in thorium compounds by chemical methods, was studied from a qualitative standpoint, and a detailed quantitative study was carried out with two reagents, pyridine and fumaric acid.
2. The removal of Th. X from thorium compounds by means of ammonia, discovered by Rutherford and Soddy was confirmed. Our experiments constitute an extension of the method of separation employed by these investigators.
3. Pyridine and fumaric acid remove from thorium nitrate solution Th. X and the inactive product, Th. A of the matter which con-

stitutes the imparted activity of thorium. The precipitate contains the non-separable activity and the radio-active component of the imparted activity, Th. B, which decays to half value in fifty-five minutes.

4. It was shown both by experimental and theoretical considerations that the presence of Th. A in the filtrate residue, in the separation by means of fumaric acid, and its presence in the precipitate when ammonia is employed, accounts for the initial differences observed in the curves of decay and recovery of the separated products.
5. Th. A was isolated from the other radio-active products by chemical methods. Pure Th. B was isolated by electrolysis.
6. Inactive thorium was not obtained in the course of the experiments.
7. One precipitation of an aqueous solution of thorium nitrate with fumaric acid, yields a thorium precipitate whose activity at the end of five hours is less than one-fourth the final activity of the product.
8. The emanating power of thorium fumarate was found to be approximately double that of the thorium oxide obtained by precipitation with ammonia, while the emanating power of the oxide obtained in the pyridine precipitation fell below that obtained by the use of ammonia.

Further experiments on the separation of the radio-active products in thorium compounds, by chemical methods, are in progress.

Author (Schlundt).

1014. Franklin, W. S. and **Freudenberger,** L. A. — „*The precipitation of colloidal solutions by centrifugal force. Preliminary note.*" Trans. Am. Electrochem. Soc., 8, p. 29—31.

The authors find that when the acceleration at the end of the tube is 1244 times that of gravity a brown, colloidal solution of platinum, which has been standing unchanged for months, is completely coagulated in about seven hours. When the acceleration is 1521 times that of gravity, a $^1/_{27500}$ normal colloidal solution of Prussian blue is caused to coagulate in about six hours.

In the first case the mean acceleration along the tube was 922 times gravity, the pressure at the end being 300 pounds per square inch; while in the second case the mean acceleration was 1023 times gravity, and the pressure 370 pounds. The work is being continued.

Morgan.

1015. Döring, Th. — „*Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren.*" Journ. f. prakt. Chem. (2), 73, p. 393—419, 1906.

Der Verf. teilt die Ergebnisse seiner Untersuchungen, welche sich an eine frühere Arbeit über das Verhalten des Chroms gegen HCl (Journ. f. prakt. Chem. (2), 66, p. 65—103, 1902) anschliessen, mit. Qualitative Untersuchungen zeigten, dass die Mindestkonzentrationen, welche HBr-, HJ- und HFl-Lösungen besitzen müssen, um bei gewöhnlicher Temperatur Chrom zu lösen bei einem Gehalt von 1,60—1,40 g Mol HBr, 2,40—2,20 g Mol HJ und 1,50—1,32 g Mol HFl pro Liter lagen. Bei höherer Temperatur dagegen waren die Mindestkonzentrationen 0,28—0,22 g Mol HBr, 2,00 bis 1,70 g Mol HJ und 0,28—0,22 HFl im Liter, in guter Übereinstimmung

[illegible] 30. p. 481 ff. 1899. Bei der Auflösung
[illegible] Atmosphäre niemals chrom-
[illegible]
[illegible] den heiss dargestellte Lösungen
[illegible] Zimmertemperatur erhalten.
[illegible] Auflösungsgeschwindigkeit des Chroms grösser
[illegible] der Reaktion
[illegible] + 2 HX = 2 CrX_2 + H_2.
[illegible] salz geht in der Wärme und bei Luftabschluss
[illegible] Lösungen. Hierauf folgt die Jodidlösung, am
[illegible] des zweiwertigen Chroms. Relativ beständig
[illegible] wie sie durch Einwirkung überschüssiger er-
[illegible] stoffsäuren auf Chrom entstehen, wenn die Flüssig-
[illegible] dem in lebhaftester Auflösung begriffenen Metall
[illegible] dem die Zersetzung beschleunigenden Einfluss des
[illegible] rückstandes und den konstanten Konzentrationsänderungen
[illegible], welche die Zersetzung hervorrufen.
[illegible] ausführliche Untersuchungsreihen über den Betrag an Chrom-
[illegible] des Auflösungsprozesses nach verschiedenen Zeiten wurde
[illegible] stark überschüssiger HCl, HBr und HJ in einer Wasserstoff-
[illegible] bei Zimmertemperatur angestellt. (Vgl. die graphische Dar-
[illegible] der Ergebnisse, p. 415.)

Es zeigte sich, dass stets oder wenigstens unmittelbar nach dem
[illegible] der Auflösung des Chroms die Umwandlung von Chromo- in Chromi-
begann.

Die Konzentration an Chromosalzen wächst nur bis zu einem Maximum,
um nach dessen Überschreitung abzunehmen. Dieses Maximum wird je
nach der chemischen Natur der Säure nach verschieden langer Dauer des
Auflösungsprozesses erreicht. In den Chloridlösungen ist stets mehr
Chromisalz als Chromoverbindung, während in den Bromid- und Jodid-
lösungen auch das Umgekehrte eintreten kann.

Worauf die periodischen Schwingungserscheinungen, wie sie Ostwald
(Abh. d. mathem. Klasse d. K. S. Ges. d. Wiss., XXV, No. 4, p. 221,
XXVI, No. 2, p. 27) bei der Auflösung des Chroms beobachtete, beruhen,
ist zur Zeit noch nicht erklärt.

Freiberg. Chem. Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

H. Grossmann.

1016. Weyl, Th. — „*Über Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phosphor.*" Chem. Ber., 39, p. 1307—1314. 1906.

Die Versuche des Verf. deuten darauf hin, dass Hydroperoxyd aus Phosphor, phosphorige Säure

$$3\ H_2O_2 + 2\ P = 2\ P(OH)_3$$

bildet, die dann ihrerseits in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt:

$$4\ P(OH)_3 = PH_3 + 3\ PO(OH)_3.$$

R. Kremann.

1017. Jannasch, P. und Gottschalk, W. — „*Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen.*" Journ. f. prakt. Chem. (2), 73, p. 497—518. 1906.

Die Verwendung von Ozon in der quantitativen Analyse ist bei Anwendung des von den Verff. konstruierten Apparats zur Ozondarstellung (vgl. p. 499), bei welchem ein kleines Induktorium mit Wechselstromunterbrechern benutzt wurde und der Sauerstoff durch mehrere hintereinander

geschaltete, nur mit Glas verbundene Berthelotröhren geleitet wurde, durchaus nicht kostspielig.

Von den Reaktionen des Ozons gegen Metallsalzlösungen seien erwähnt, dass Ferrilösungen und $Fe(OH)_3$ nicht weiter verändert werden. Nickelnitratlösung gab nach 15 Minuten keine, Kobaltsulfatlösung dagegen nach 20 Minuten eine reichliche dunkelbraune Fällung. Neutrale $Pb(NO_3)_2$-Lösung wird langsam gefällt, auf Zusatz von Natriumazetat ist die Fällung jedoch ziemlich stark. Mangansalze werden bereits in saurer Lösung gefällt, indem sich braunes Superoxyd abscheidet, zuerst färbt sich die Lösung gelb. Diese Reaktion, die auch bei Anwesenheit sehr geringer Manganmengen eintritt, gehört zu den schärfsten. Zur quantitativen Bestimmung seiner Mangansalze leitet man Ozon in eine mit Natriumsulfat versetzte Mn-Salzlösung und erhält unter Einhaltung bestimmter Bedingungen gute Resultate, vgl. auch Ber., 37, p. 3111, 1904. Für die Trennung ist diese Methode jedoch unbrauchbar.

Dagegen lässt sich Mn scharf bestimmen, wenn man die Fällung in ammoniakalischer Lösung ausführt, indem man Ozon stets nur auf wenig der gelösten Verbindung einwirken lässt, was man in der Weise ausführt, dass man die Mn-Lösung tropfenweis in konzentrierter NH_3 fliessen lässt. In dieser Weise gefällt, zeigt das Superoxydhydrat vorzügliche Filtrierbarkeit. Die Methode wurde zur Bestimmung des Mangans selbst und zur Trennung von Natrium, Magnesium, Kalzium, Nickel, Zink, Kadmium und Kupfer benutzt, während die Trennung des Mangans vom Kobalt nicht gelang, da das Mangansuperoxyd stets kobalthaltig ausfiel.

Die Arbeiten über Ozontrennungen werden fortgesetzt.

Heidelberg, Univ.-Lab. H. Grossmann.

Varia.

1018. Holde, D. — *„Erfahrungen mit einigen der neueren Apparate zur Elementaranalyse. (Dennstedt- und Heräusöfen.)"* Chem. Ber., 39, p. 1615—1622, 1906.

1019. Dennstedt, M. — *„Vereinfachte Elementaranalyse.* Chem. Ber., 39, p. 1623—1627, 1906.

Holde hält die elektrische Verbrennung im elektrischen Ofen von Heräus im grossen und ganzen für recht praktisch, wünscht aber aus pädagogischen Gründen nicht deren Allgemeineinführung im Unterrichtslaboratorium. Gegen den Dennstedtschen Ofen seien wichtige Bedenken nicht zu unterdrücken, worauf Dennstedt, die Allgemeinanwendung seiner Methode betonend, repliziert. R. Kremann.

1020. Wehnelt, A. — *„Ein elektrisches Ventilrohr."* Ann. d. Phys. (4), Bd. 19, p. 138—156, 1906.

Der Verf. benutzt die von ihm entdeckte Eigenschaft glühender Metalloxydkathoden, das Kathodengefälle ausserordentlich klein zu machen, zur Konstruktion eines Ventilrohres zur Gleichrichtung von Wechselstrom. Setzt man eine Platinanode einer durch eine äussere Stromquelle glühend gemachten Oxydkathode gegenüber, so ist das Entladungspotential für Ströme in der Richtung von der Platinelektrode zur heissen Oxydelektrode sehr gering. Die Versuche ergaben, dass selbst bei Wechseltrömen hoher Frequenz der Strom in der einen Richtung völlig abgeschnitten wurde.

W. Kösters.

1021. Eykman, P. H. — *„Schutzvorrichtung für die Kauffmannsche Luftpumpe.“* Ann. d. Phys. (4), Bd. 19, p. 645, 646, 1906.

Zwischen der Pumpe und dem zu evakuierenden Gefäss ist ein kegelförmiger Glaskörper eingeschaltet, welcher bei plötzlichem Eindringen von Luft durch den Luftstrom selbst in eine Rohrverengerung hineingetrieben wird. Hierdurch wird die Luft so abgesperrt, dass sie nur langsam und ohne Gefahr in die Pumpe kommen kann. W. Kösters.

1022. Mond, R. L. und **Wildermann,** M. — *„Über einen neuen verbesserten Chronographen“.* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 294—304, 1906.

Schlechte Erfahrungen, welche die Verff. mit einem der besten Apparate gemacht haben, bewogen sie, einen neuen Chronographen zu konstruieren, der nach folgenden Grundsätzen aufgebaut ist. Anstatt die schweren Teile des Apparates in Bewegung zu setzen, werden diese stationär gehalten und nur die leichte Spindel mit der Schreibfeder bewegt; hierdurch wird die auf die Uhr wirkende Last erheblich vermindert. Die Reibung der verschiedenen, sich bewegenden Teile wird auf die der sich bewegenden Spindel beschränkt, und die Trägheit wird durch vollkommene Ausgleichung des beweglichen Teiles, d. i. der Spindel nach Möglichkeit herabgesetzt. Die Genauigkeit des Instrumentes als Zeitmesser und die Länge der Spindel gestattet mannigfache Verwertungen des Apparates, von denen einzelne beschrieben werden. Die Konstruktionsdetails müssen im Originale nachgelesen werden. E. Abel.

1023. Bronn, J. — *„Zur Anwendung lose geschichteter, kleinstückiger Leiter für elektrische Heizwiderstände.“* Elektrotechn. ZS., 27, p. 213—217, 1906.

Die hier in Betracht kommenden kohlenstoffreichen Massen weisen die Eigentümlichkeit auf, dass der elektrische Widerstand der eingeschalteten Schicht kleinstückiger Leiter rapid abnimmt und unter Umständen binnen 15—20 Minuten auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Wertes sinkt, dann aber eben so schnell den Anfangswert erreicht. Diese Erscheinung, die man als Anheizphase bezeichnen kann, erschwert den Bau der Heizapparate, weil das ganze Zubehör auf circa die zehnfache Stromstärke bemessen werden muss.

Auf Grund einer grossen Reihe von Versuchen, die mit sehr reinem Kohlengriess von 1—4 mm Korngrösse und 0,15 $^0/_0$ Aschengehalt angestellt wurden, ist zu schliessen, dass die geschilderte Erscheinung der Anheizphase mit der grossen Absorptionsfähigkeit des Kohlenstoffs für Gase im Zusammenhange steht. Ist die Schicht sehr hoch im Vergleich zum Querschnitte, so dass die durch die Stromhitze sich expansierenden Gase den Apparat nur langsam verlassen können, so tritt die Anheizphase besonders stark hervor.

Ist dagegen die freie Oberfläche (Ausdunstungsfläche der Heizmasse) gross, so wird die Anheizphase verschwindend klein. Aber auch in solchen Fällen lässt sich die Anheizphase künstlich erzeugen, indem man die Widerstandsmasse mit dampf- oder gasbildenden Substanzen (z. B. Chlorkalzium) versetzt.

Auf der Hand von Messungen, die an Apparaten zum Ausglühen von Metallstäben, zum Brennen von Kohlenfäden für elektrische Glühlampen, sowie an elektrischen Zimmerheizungen ausgeführt wurden, wird der Gebrauch der Widerstandsmasse näher erörtert.

Berlin-Wilmersdorf. Autoreferat.

Bücherbesprechungen.

1024. Beckenhaupt, C. — *„Die Tetraedertheorie im Leben, in der Evolution und im Aufbau der Materie. Grundzüge einer atomistisch-mechanischen Naturgeschichte.“* XIX + 91 S., Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, 1906. Preis Mk. 2,80.

1025. Beckenhaupt, C. — *„Über die Konstitution des Äthers und der Elektronen und den Mechanismus der elektromagnetischen Vorgänge.“* VI + 89 S., Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, 1906.

Der Verf. ist von der Ansicht durchdrungen, dass eine atomistisch-mechanische Auffassung der gesamten Erscheinungswelt nicht nur möglich, sondern auch notwendig sei. Da ihm die ältere Atomistik einschliesslich ihrer neueren Entwickelungsphasen nun durchaus widerspruchsvoll und unbegründet erschien, so hat er eine neue Theorie des Weltsystems aufgebaut, deren Grundlage die Annahme ist, dass die Urmaterie, aus der sich alles andere entwickelt habe, aus tetraederförmigen elastischen Körperchen bestehe, die mit unerschöpflicher Eigenenergie ausgestattet seien. Von der Mechanistik der „exakten Forschung“ unterscheidet sich die des Verf. nach Ansicht des Referenten hauptsächlich dadurch, dass jene ihre Hypothesen doch immer nur als Bilder gedeutet wissen will, während diese Urmaterie, Elektronen, Äther usw. als vollgültige Realitäten behandelt; allerdings ist bei dem hastigen Fortschritt der exakten Wissenschaft in den letzten Jahren das Bildhafte ihrer hypothetischen Anschauungen wohl nicht immer hinreichend kräftig betont worden.

Wer von der Notwendigkeit und dem Wert atomistisch-mechanischer Grundlagen aller Naturforschung überzeugt ist, wird vielleicht aus den beiden Schriften des Verf. manche Anregung schöpfen; wer aber diese Überzeugung — wie der Referent — nicht teilt, wird wahrscheinlich nicht umgestimmt werden, sondern eher noch sich in der Ansicht bestärkt fühlen, dass die angedeutete Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme, die zu genau formulierbaren und prüfbaren Resultaten nicht führt, eine Sache des Geschmackes ist, und ihre Zulässigkeit somit weder bewiesen noch widerlegt werden kann. Koppel.

1026. Matignon, C. — *„L'Électrométallurgie des fontes, fers et aciers.“* 1 Vol. de 92 p., H. Dunod et E. Pinat, Éditeurs, Paris, 1906.

Les documents qui ont servi à la rédaction de ce volume ont été réunis à propos de l'Exposition de Liège et puisés aux meilleures sources. Leur ensemble donne une saisissante idée de l'importance de jour en jour plus grande que prennent ces nouveaux procédes métallurgiques devant lesquels sont destinés à reculer les vieux procédés comme la fabrication des aciers au creuset.

La possibilité d'employer des matières premières de qualité secondaire sans nuire au produit fabriqué donne à ces méthodes un intérêt tout particulier et le petit livre de M. Matignon permet de se rendre compte que désormais elles sont entrées dans la pratique industrielle.

La préparation des ferro-chrome, ferro silicium, ferro tungstène etc. est également décrite en détail aussi que celle de produits d'un intérêt actuel moins établi tels que les ferro vanadium, ferro titane par exemple. Un grand nombre de figures et de données numériques, analyses, prix de revients, propriétés mécaniques des alliages décrits, augmentent encore l'intérêt de ce volume. **C. Marie.**

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. August 1906. No. 16.

Physik.

1027. Boltwood, Bertram B. — „*The Radioactivity of the Salts of Radium.*" Amer. Jour. Science (4), XXI, p. 410—414, June 1906.

The relation between the α-ray activity of a salt of radium free from all emanation and other disintegration products and the α-ray activity of the same salt when containing known proportions of the equilibrium amount of emanation and active products of rapid change has been determined. From the data thus obtained the ratio of the α-ray activity of radium itself to the α-ray activity of radium plus the equilibrium quantity of disintegration products of rapid change has been calculated. The salt used, a radium-barium chloride of low activity, was obtained in the form of a thin film by the evaporation of a dilute aqueous solution, and the activity of these films was measured in an electroscope having a relatively large ionization chamber. The amount of emanation which collected in the films was determined by the direct electrical measurement of the emanation set free when the films were dissolved in dilute acid. It was found that the α-ray activity of a salt retaining all of its emanation would be 5,64 times the activity of the radium itself free from all disintegration products. This number agrees so closely with ratio of the range of the α particle from radium itself to the sum of the ranges of the α particles from Radium, Emanation, Radium A and Radium C (as determined by Bragg and Kleeman) that it is considered as highly probable that the α-ray activities of the different active substances are proportional to the ranges of their α particles, and that the ionization produced by each α particle is proportional to its range. Author.

1028. Boltwood, Bertram B. — „*The Radioactivity of Thorium Minerals and Salts.*" Amer. Jour. Science (4), XXI, p. 415—426, June 1906.

A number of minerals containing known percentages of thorium and uranium were reduced to very fine powders and from these powders thin films of known weight were prepared. The α-ray activities of these films were measured in two special electroscopes and the α-ray activities of the minerals in terms of certain emperical units were calculated per gram of each mineral. From the measurement of a pure uranium mineral free from thorium the part of the total activity of each mineral due to the uranium and its disintegration products could be determined, and a measure of the activity due to the thorium alone could be obtained. It was found in all cases that the ionization produced by the thorium was directly proportional to the amount of thorium present and that the specific activity (activity per gram) of the thorium was therefore a constant in all of the minerals examined.

A number of samples of thorium oxide from different sources and prepared by different chemical methods were similarly tested. Thorium oxide obtained by the ordinary analytical methods from certain of the minerals was found to have approximately the same specific activity as the thorium oxide contained in the minerals, but the thorium oxide obtained

from certain commercial salts of thorium was found to have a specific activity less than one-half as great as that contained in the minerals.

The conclusions are therefore reached

1. that the claim of Hofmann and Zerban that the activity of the thorium in a mineral is dependent on the amount of uranium present is without foundation,
2. that radiothorium is a disintegration product of thorium,
3. that the specific activity of thorium with its equilibrium quantities of disintegration products is constant,
4. that certain commercial salts of thorium contain only about one-half of the equilibrium amount of radiothorium corresponding to the thorium present,
5. that the change of thorium into radiothorium is probably rayless.

Author.

1029. Ewers, P. — „*Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandten Strahlungen.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 148—152, 1906.

Wenn auch längst kein Zweifel war, dass die von radioaktiven Substanzen ausgesandten α-Strahlen, welche sich den Kanalstrahlen analog verhalten, als positiv geladene Teilchen von der Grösse materieller Atome anzusehen sind, so blieben doch alle Versuche, die positive Ladung dieser Teilchen direkt nachzuweisen, bis vor kurzem erfolglos. Erst J. J. Thomson konnte im letzten Jahre zeigen, dass gleichzeitig mit den α-Teilchen, selbst bei Präparaten, von denen man bisher annahm, dass sie nur α-Strahlen aussenden, auch langsam sich bewegende negativ geladene Teilchen emittiert werden, so dass dadurch die Wirkung der ersteren mehr oder weniger verdeckt wird. Durch magnetische Ablenkung jener negativen Teilchen gelang es dann auch Rutherford, die viel schwerer magnetisch beeinflussbaren α-Teilchen getrennt aufzufangen und im Vakuum ihre positive Ladung nachzuweisen. Da trotzdem Soddy weiterhin die Ansicht äusserte, dass die α-Teilchen nicht mit positiver Ladung vom Präparat fortgeschleudert würden, sondern dass sie ihre Ladung erst im Gasraum durch den Zusammenstoss mit den Gasmolekülen erhielten, wobei dann gleichzeitig die langsamen negativen Teilchen entständen, so hat Verf. sich in vorliegender Arbeit das nähere Studium besonders der negativen Teilchen zur Aufgabe gemacht.

Als Strahlungsquelle dient einmal ein Polonium-, das andere Mal ein Radiotellurpräparat, die beide reichliche α-Strahlung liefern und die, auf einem Blechstreifen abgeschieden, derart im völligen Vakuum aufgestellt sind, dass die von ihnen ausgehenden Strahlen nach Passieren mehrerer Blenden auf eine 1,7 cm entfernte, mit dem Quadrantelektrometer verbundene Metallplatte fallen, wo ihre Ladung gemessen wird. Bei geerdetem Präparat zeigt nun das Elektrometer langsame positive Aufladung an, die in etwa 40 Minuten auf etwa 0,5 Volt anstieg. Wird aber ein Elektromagnet, dessen Axe senkrecht steht auf der Strahlrichtung, mit steigender Stromstärke erregt, so nimmt die Geschwindigkeit und der Absolutwert der positiven Aufladung zu, um bei einer bestimmten Feldstärke einen Maximalwert zu erreichen. Dies ist die von Thomson und Rutherford konstatierte Erscheinung, die sich dadurch erklärt, dass die den negativen Teilchen vom maximalen Magnetfeld erteilte Ablenkung gerade so gross geworden ist, dass alle Teilchen von der Auffangeplatte abgehalten sind. Um diese Teilchen nun genauer kennen zu lernen, werden dieselben durch Ladung des Präparates auf eine bestimmte Spannung einem elektrostatischen und

gleichzeitig dem oben benutzten magnetischen Feld ausgesetzt. Ihre Bahn erfährt dadurch eine Modifikation, deren Ermittelung die Grösse $\frac{e}{m}$ der Teilchen, die für ihre Natur charakteristisch ist, zu berechnen gestattet. Es findet sich $\frac{e}{m} = 1,48 \cdot 10^7$ abs., ein Wert, der gut übereinstimmt mit dem für reine Kathodenstrahlung gefundenen; die Geschwindigkeit ergibt sich zu $3,25 \cdot 10^8$ cm pro Sek. Dies Ergebnis zeigt zweifellos, dass die vorhandenen negativen Teilchen tatsächlich vom Präparat ausgestrahlte Elementarquanten sind von einer Geschwindigkeit, wie sie etwa die von Lenard in seinen lichtelektrischen Untersuchungen zuerst beobachteten langsamen Kathodenstrahlen besitzen. Dass man es hier mit negativen Teilchen des durchstrahlten Gases zu tun hätte, ist demnach ausgeschlossen, ebenso wie es unmöglich erscheinen muss, anzunehmen, dass die α-Teilchen ihre Ladung erst in einem Raum erhalten haben sollten, der so vollkommen wie möglich evakuiert war und keine Spur einer an Gasreste geknüpften Leitfähigkeit jemals erkennen liess. A. Becker.

1030. Füchtbauer, Chr. — *„Über eine von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung und über eine Reflexion der Kanalstrahlen."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 153—157, 1906.

Verf. sucht festzustellen, ob Kanalstrahlen bei ihrem Auftreffen auf die Oberfläche von Metallen eine teilweise Reflexion erfahren, wie es für Kathodenstrahlen bekannt ist, und ob neben dieser Reflexion eine sekundäre Emission negativer Kathodenstrahlung an der Oberfläche des getroffenen Metalls besteht, wie es ebenfalls für primäre Kathodenstrahlen bekannt ist. Ein derartiges Studium stösst zweifellos auf grosse Schwierigkeiten, die in erster Linie dadurch hervorgerufen werden, dass man sich bei Beobachtungen an Kanalstrahlen auf die Entladungsröhre beschränken muss und dabei mit einer Beeinflussung der Resultate durch den leitenden Gasinhalt, durch Voltaeffekte oder durch von der Entladung herrührende elektrische Störungen zu rechnen hat. Wie weit ein solcher Einfluss in vorliegender Arbeit elliminiert ist, lässt sich nicht völlig absehen; in der Hauptsache scheinen aber die gewonnenen Resultate, jedenfalls qualitativ, sichergestellt.

Die Kathode der vom Verf. benutzten Entladungsröhre ist durchbohrt und trägt nach hinten ein enges Metallröhrchen, durch welches die auftretenden Kanalstrahlen auf einen Faradayschen Zylinder treten können, der über ein d'Arsonval-Galvanometer zur Erde geleitet ist. Ist der Zylinder vorn offen, so gibt die Messung die gesamte Kanalstrahlenmenge, ist die Öffnung dagegen mit einem Metall bedeckt, so ergibt sich am Galvanometer die um die reflektierte Kanalstrahlen- und die sekundär emittierte Kathodenstrahlmenge verminderte Gesamtmenge. Wird schliesslich ein Magnetfeld erregt, welches die Sekundärstrahlung zum Reflektor zurücktreibt, so kann diese von der positiven Reflexion getrennt beobachtet und quantitativ festgelegt werden.

Auf diese Weise findet sich, dass bei hohen Entladespannungen alle Metalle starke negative Sekundärstrahlen emittieren, und zwar ist die Reihenfolge der Metalle diejenige der Voltaschen Spannungsreihe. Platin zeigt den kleinsten Wert, Zink emittiert etwa 170 % und Aluminium sogar nahe 300 % der einfallenden Strahlintensität. Nimmt die Spannung von 31 000 Volt an ab, so ändern sich die Werte bis gegen 20 000 Volt nur

wenig, von 15 000 Volt an werden sie merklich kleiner, und bei etwa 4000 Volt überwiegt nur noch bei Zink und Aluminium die sekundäre Strahlung die positive Reflexion. Ein gewisser Bruchteil der ankommenden Kanalstrahlen erfährt am Metall eine Reflexion, die nicht viel über 10 % zu betragen scheint. Beim Übergang zu niedrigen Spannungen nimmt die Reflexion zu, sie scheint durch ein Maximum zu gehen und bei sehr niedriger Spannung wieder geringer zu werden.

Nach Ansicht des Verf. scheinen diese Ergebnisse geeignet zu sein, die Erscheinungen der Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles der Glimmentladung von der Natur des Kathodenmetalls zu erklären. Da der Kathodenfall dadurch zustande kommt, dass der Strom der Partie vor der Kathode negative Träger entzieht, so muss der Kathodenfall bei denjenigen Metallen wohl am grössten sein, welche die kleinste Sekundärstrahlung beim Auftreffen von Kanalstrahlen ergeben. Nach den gewonnenen Resultaten besteht diese Parallelität tatsächlich. Allerdings wären für diesen Fall nur solche Ergebnisse genau anwendbar, welche bei sehr niedrigen Spannungen, wie sie beim normalen Kathodenfall vorliegen, erhalten sind. In dieser Richtung sollen weitere Untersuchungen ausgeführt werden.

A. Becker.

1031. Herweg, J. — „*Beiträge zur Kenntnis der Ionisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen.*" Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 333 bis 370, 1906.

Verf. liefert mehrere interessante Beiträge zur Beantwortung der Frage nach der Natur und der Erzeugungsweise der Elektrizitätsträger in Gasen, indem er die Trägerbildung in Luft bei Variation der erzeugenden Ursachen untersucht und möglichst durch quantitative Beobachtungen in den Mechanismus der einzelnen Erscheinungen einzudringen sucht. Im ersten Abschnitt wird untersucht, ob die einer gewissen eingeschlossenen Luftmenge von Röntgenstrahlen erteilte Leitfähigkeit irgendwie verändert wird, wenn die Luft eine Temperaturerhöhung auf mehrere hundert Grad erfährt. Die Luft befindet sich zu diesem Zweck in einem Metallkasten, in den zwei Metallplatten isoliert eingeführt sind, von denen die eine auf eine bestimmte Spannung gebracht und die andere mit einem Elektrometer verbunden wird, das die Grösse des im Gas erzeugten Leitungsstroms anzeigt. Es findet sich, dass die bei Erwärmung beobachtete Erniedrigung des Leitvermögens völlig durch die Wärmeausdehnung der Luft erklärt werden kann, dass also die Erwärmung selbst auf die Trägerbildung keinen Einfluss hat.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wird gezeigt, dass die Leitfähigkeit, welche erzeugt wird, wenn gleichzeitig Röntgenstrahlen und ein glühender Platindraht trägerbildend wirken, als einfache Superposition der Einzelwirkungen anzusehen ist, dass gegenseitige Beeinflussung also nicht besteht.

Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einfluss, den die Trägerbildung auf die Entladespannung bei der Glimmentladung ausübt. In einer grossen Glasglocke, aus der die Luft bis auf beliebig niedrige Drucke entfernt werden kann, wird zwischen zwei Metallplatten eine Spannungsdifferenz von solcher Grösse hergestellt, dass gerade die Glimmentladung ausbleibt. Wird dann die Luft mit Röntgen- oder Kathodenstrahlen bestrahlt, so setzt die Entladung schon bei niedrigerer Spannungsdifferenz ein. Die Erniedrigung ist um so grösser, ... e Zahl der zwischen den Platten gebildeten Elektrizitätstr...

Die im vierten Abschnitt vom Verf. mitgeteilten Versuche sollen die Frage entscheiden, ob auch bei Röntgenstrahlen als Erreger der Leitfähigkeit eine Lostrennung negativer Elementarquanten stattfindet, wie es von Lenard für die Leitfähigkeitserregung durch Kathodenstrahlen nachgewiesen worden ist. Zu diesem Zweck wird die Grösse der Ladung gemessen, welche eine mit dem Elektrometer verbundene Metallplatte in Luft von variablem Druck annimmt, wenn ihr gegenüber eine andere Platte auf verschiedene Spannung gebracht und die Gasschicht mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird. Dabei findet sich, dass bei niedrigen Drucken, bis etwa 100 mm, der Leitungsstrom im Gase bei negativer Spannung bedeutend grösser ist als bei positiver, was sich durch die Annahme erklären lässt, dass die negativen Elektrizitätsträger wesentlich schneller wandern als die positiven, dass sie also merklich kleiner sind als diese. Dies wird durch den Versuch bestätigt, der zeigt, dass die negative Ladung sehr stark vermindert, die positive dagegen gesteigert werden kann, wenn die Luftschicht zwischen die Pole eines Elektromagneten gebracht wird in der Weise, dass die magnetischen und elektrischen Kraftlinien aufeinander senkrecht stehen. Für die negativen Träger lässt sich daraus eine Grössenordnung gleich derjenigen der negativen Elementarquanten ableiten. Sie erfahren nämlich eine merkliche Ablenkung und beschreiben dabei eigenartige Zykloidenbahnen, die sie von der auffangenden Platte wegführen, so dass die negative Ladung sinkt. Die positiven Träger dagegen werden nur unmerklich abgelenkt; sie sind danach als Atome der Moleküle anzusehen. Um aber die beobachtete Steigerung der Ladung durch das Magnetfeld zu erklären, ist anzunehmen, dass die negativen Teilchen auf ihrem infolge der Ablenkung vergrösserten Wege neue Träger im Gasraum erzeugen.

Die Auslösung negativer Quanten durch die Röntgenstrahlen dürfte damit auch in Gasen nachgewiesen sein. Allerdings wird dies nur bei so niedrigen Gasdrucken beobachtbar, wo die Absorption der Quanten nicht sehr beträchtlich ist. A. Becker.

1032. Aselmann, E. — *„Über Elektrizitätsträger, die durch fallende Flüssigkeiten erzeugt werden."* Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 960—984, 1906.

Durch ausgedehnte Beobachtungen ist von Lenard im Jahre 1892 festgestellt worden, dass Flüssigkeitsstrahlen beim Auftreffen auf eine Unterlage Elektrizität entwickeln derart, dass die Flüssigkeit die Elektrizität des einen, die umgebende Luft diejenige des entgegengesetzten Vorzeichens annimmt. Zur Erklärung dieser Erscheinung war anzunehmen, dass sich auf der Oberfläche der einzelnen Flüssigkeitstropfen eine elektrische Doppelschicht ausbilde, deren plötzliche Zerreissung beim Aufprallen des Tropfens eine Trennung der entgegengesetzten Elektrizitäten veranlasse. Für destilliertes Wasser fand sich hierbei eine negative Ladung der umgebenden Luft, für Kochsalzlösung war dagegen negative Ladung der Lösung beobachtet, und neuere Untersuchungen von Kähler zeigten, dass im letzteren Fall die Luft gleichzeitig positive und negative Elektrizitätsträger besitzt, von denen die positiven im allgemeinen überwiegen. Dies letzte Resultat ist zum Ausgangspunkt neuer Untersuchungen des Verf. geworden, die ein möglichst eingehendes Studium der in Luft gebildeten Elektrizitätsträger erstreben.

Die Versuchsanordnung besteht darin, dass die betreffende Flüssigkeit in feinem, etwa 80 cm langen Strahl auf eine benetzte Glasplatte fällt

und dort Elektrizitätsträger ausbildet, die durch einen Luftstrom fortgeführt und entweder in ein Wattefilter oder durch einen Kondensator geleitet werden, wo sie durch Abgabe ihrer Ladung mittelst eines angelegten Elektrometers messbar werden. Als Kondensator dient ein Netz- und ein Zylinderkondensator, die derart konstruiert sind, dass sie bei bestimmter elektrischer Ladung ihrer einen Belegung gerade diejenigen Gasträger abfangen, deren Wanderungsgeschwindigkeit in einfacher Beziehung zur Grösse des elektrischen Kraftfeldes steht. Die Messung gestattet so die Ermittelung der Wanderungsgeschwindigkeit gleichzeitig mit der Bestimmung des Vorzeichens und der Zahl der Träger.

Das auf diese Weise an destilliertem Wasser und 0,2 prozentiger Kochsalzlösung gewonnene Ergebnis, dass die Geschwindigkeit der auftretenden Elektrizitätsträger jedes Zeichens keine einheitliche ist, ist insofern von besonderer Wichtigkeit für unsere Kenntnis von der Natur der Träger, als bisher alle Beobachter Einheitlichkeit der Wanderungsgeschwindigkeit gleich geladener Träger angenommen haben. Im allgemeinen wurden die negativen Träger leichter beweglich gefunden als die positiven; aber die numerischen Werte für die Geschwindigkeiten der einzelnen Trägersorten wichen bei verschiedenen Beobachtern beträchtlich von einander ab. Das neu gewonnene Resultat dürfte zu der Annahme berechtigen, dass diese Abweichungen nicht ausschliesslich in der Verschiedenheit der Entstehungsursachen der Träger begründet sind, sondern dass zum Teil wenigstens die Verschiedenheit der Messmethoden die eine Trägergeschwindigkeit gegenüber vielen anderen gleichzeitig vorkommenden verschieden begünstigt und dadurch jene anderen der Beobachtung entzieht.

Im gegenwärtigen Fall zeigt sich, dass zwar auch die negativen Träger in ihrer Mehrzahl die grössere Beweglichkeit haben, dass diese aber von 4 cm/sec bis etwa 10^{-4} cm/sec für 1 Volt/cm variiert; die Geschwindigkeit der positiven Träger liegt etwa zwischen $8 \cdot 10^{-2}$ und $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Nun lässt sich, wie von Lenard vor einigen Jahren gezeigt worden ist, aus der Geschwindigkeit der einzelnen Träger ihre Grösse berechnen. Danach deuten die obigen Werte an, dass höchstens ein einzelnes Molekül als schnellster Träger des negativen Elementarquantums, kleine Molekülkomplexe als schnellste Träger des positiven Elementarquantums anzusehen sind, dass dagegen die langsamer wandernden positiven wie negativen Träger Molekülkomplexe von solchen Dimensionen sein müssen, dass wenigstens bei einigen von ihnen der Durchmesser bis über das 200 fache des Durchmessers eines Luftmoleküls wächst. Durch besondere Untersuchungen wird festgestellt, dass diese grossen Komplexe nicht durch Kondensation von Wasserdampf entstanden sein können und dass es ebensowenig Flüssigkeitströpfchen sind. Diese letzteren werden sich zwar unzweifelhaft bilden und in der Luft schweben; sie sind auch, wie ein schöner Versuch zeigt, elektrisch geladen in dem Sinne wie die Mehrzahl der vorhandenen Gasträger, aber ihre Zahl ist so gering, dass ihre Ladung mit den benutzten Messinstrumenten nicht direkt nachweisbar war. Im Verfolg dieser Versuche führt Verf. eine neue Bestimmung der Natriummenge aus, die im Dunkelzimmer durch Gelbfärbung einer Bunsenflamme noch gerade wahrnehmbar wird. Es findet sich $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ mgr NaCl pro Sekunde, ein Wert, der die Bunsensche Grenze um etwa das 5 fache nach unten erweitert.

Da die vom Verf. studierte Erzeugungsart von Elektri[illegible] auf unserer Erde eine grosse Rolle spielt, insofern sie identi[illegible]

Trägerbildung in der Nähe des salzhaltigen Meeres, so dürfte die vorliegende Arbeit einen wichtigen Beitrag liefern zur Beantwortung der Frage nach der Natur und den Eigenschaften der den einzelnen verschiedenen Quellen entstammenden Elektrizitätsträger in der Atmosphäre.

A. Becker.

1033. Pollak, J. — „*Potentialmessungen im Quecksilberlichtbogen.*" Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 217—248, 1906.

Seit durch das Bekanntwerden des Quecksilberlichtbogens die Entladungserscheinungen bei fast beliebig grossen Elektrodenabständen, bei geringen Temperaturen und der Abwesenheit aller komplizierenden sekundären Reaktionen studiert werden konnte, sind experimentelle Untersuchungen über den Lichtbogen in letzter Zeit häufig angestellt worden. In der vorliegenden Arbeit beobachtet der Verf. eingehend den Potentialverlauf im Lichtbogen, wie es neben anderen Versuchen kurz vorher von Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff zum Teil geschehen ist. Er verschiebt zu diesem Zweck eine Sonde, einen bis nahe an sein Ende in Glas eingeschmolzenen Platindraht, genau in der Achse eines zwischen einer Quecksilberkathode und einer reinen Nickelanode brennenden, 44 cm langen Lichtbogens und misst durch ihre Verbindung mit einem empfindlichen Elektrometer jeweils die Spannungsdifferenz zwischen Kathode bzw. Anode und der betreffenden Lichtbogenstelle, wenn die Betriebsspannung und Stromstärke möglichst konstant gehalten sind. Das Ergebnis der sorgfältigen Messungen bestätigt endgültig die frühere Auffassung, wonach im Lichtbogen der grösste Teil der Elektrodenspannung unmittelbar an den Elektroden verbraucht wird, während nur ein kleiner Teil auf die zwischenliegende Dampfstrecke entfällt und sich in dieser gleichmässig verteilt. Das Spannungsgefälle ist auf der ganzen Lichtsäule völlig konstant, es geht im dunkeln Kathodenraum und ebenso im kurzen dunkeln Intervall an der Anode bis nahezu Null herab, während es unmittelbar an den Elektroden einen Höchstwert erreicht. Zum Schluss teilt Verf. einige Messungen an der geschichteten Lichtsäule mit.

A. Becker.

1034. Bakker, G. — „*Zur Theorie der Kapillarschicht. II.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 20, p. 35—62, 1906.

In der Hauptsache werden dieselben Gegenstände behandelt, wie in der ZS. f. physik. Chem., Bd. 51, p. 344—367 (1905).*) Weiter referiert Bakker nach einer seiner Memoiren,**) wo er eine Eigenschaft der Potentialfunktion:

$$-f\frac{e^{-2r}}{r}$$

zeigt.

C. Neumann hat n. l. für diese Potentialfunktion und ihre Verallgemeinerung:

$$\frac{Ae^{-\alpha r}}{r}+\frac{Be^{-\beta r}}{r}+\frac{Ce^{-\gamma r}}{r}+\text{etc.}$$

die folgenden Sätze gefunden:

Die Einwirkung einer homogenen materiellen Kugelfläche auf äussere Punkte wird, bei Zugrundelegung des Gesetzes:

$$\varphi(r)=\frac{Ae^{-\alpha r}}{r},$$

genau dieselbe, als rührte sie her von einem einzigen, im Zentrum der Fläche befindlichen materiellen Punkte.

---

*) Siehe Phys.-chem. Centrbl. No. 797 (1905).

**) Ord[illegible] Versammlung der naturph. Abt. der Konink. Akad. van Wet[illegible] [illegible]sterdam. Nov. 1899.

Und zwar hat die Masse M dieses der gegebenen Fläche äquivalenten materiellen Punktes den Wert:

$$M = M \frac{e^{\alpha R} - e^{-\alpha R}}{2\alpha R} = M \left(1 + \frac{(\alpha R)^2}{\pi 3} + \frac{(\alpha R)^4}{\pi 5} + \ldots\right),$$

wo M die Gesamtmasse der gegebenen Fläche und R den Radius derselben bezeichnet.

Verf. hat nun das Problem umgekehrt und sich gefragt, wie muss die Potentialfunktion beschaffen sein, soll für das Agens der Neumannschen Eigenschaft genügt werden und zwei Antworten bekommen.

Diese Funktionen sind:

$$\varphi(r) = \frac{A e^{-qr} + B e^{qr}}{r}$$

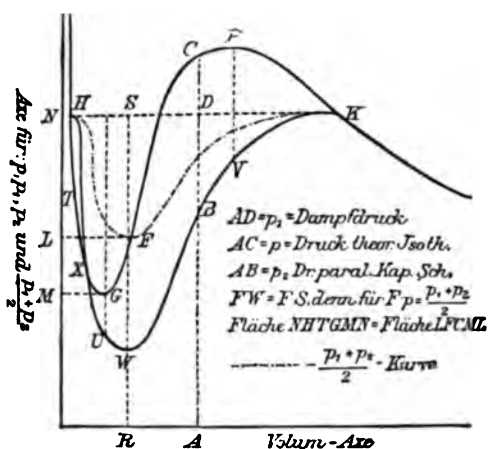
und

$$\varphi(r) = \frac{A \sin (qr + \alpha)}{r}$$

Wenn man sich also beschränkt auf Kräfte, wie sie in einer Theorie der Kapillarität betrachtet werden, so ist die einzige Funktion, welche genügt:

$$\varphi(r) = - f \frac{e^{-qr}}{r}$$

In dem letzten Paragraphen dieser Arbeit wird die Beziehung zwischen p_2, dem Druck in einem Punkt der Kapillarschicht, der Oberfläche parallel, und $v = \frac{1}{\varrho}$ (ϱ = Dichte im betrachteten Punkt) eingehend diskutiert und als p_2-v-Kurve die Kurve HUWBK der untenstehenden Figur gefunden. Die Kurve HTGFPK ist die theoretische Isotherme von J. J. Thomson.



Autoreferat.

Stöchiometrie.

1035. Einstein, A. — *„Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.“* Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 289—306, 1906.

Die ältesten Bestimmungen der Molekülgrösse hat die kinetische Gastheorie ermöglicht, während die an Flüssigkeiten beobachteten physikalischen Phänomene bis jetzt zu einer solchen Bestimmung nicht gedient haben. In vorliegender Arbeit wird nun gezeigt, dass man die Grösse des

Moleküls eines gelösten Stoffes in einer nicht dissoziierten verdünnten Lösung aus der inneren Reibung der Lösung und des reinen Lösungsmittels und aus der Diffusion des gelösten Stoffes im Lösungsmittel berechnen kann, wenn das Volumen des Moleküls des gelösten Stoffes gross angenommen wird gegen das Volumen eines Moleküls des Lösungsmittels. Der Verf. betrachtet die gelösten Moleküle als regellos im Lösungsmittel verteilte, suspendierte Kugeln und berechnet mit Hilfe der hydrodynamischen Gleichungen die Beeinflussung der Bewegung der Flüssigkeit durch diese Kugeln. Er findet, dass der Koeffizient K_0 der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels um einen Bruchteil zunimmt, der gleich ist dem Gesamtvolumen der in der Volumeneinheit suspendierten Moleküle, vorausgesetzt, dass dieses Gesamtvolumen sehr klein ist. Bezieht sich der Koeffizient K auf die Lösung, so ist also

$$\frac{K}{K_0} = 1 + n\,\frac{4}{3}\cdot \pi P^3,$$

wo n die Anzahl der gelösten Moleküle pro Volumeneinheit und P den hydrodynamisch wirksamen Molekülradius bedeutet; am Beispiel des Zuckers stellt Verf. fest, dass in der Lösung ein Zuckermolekül mit einem Quantum Wasser beschwert anzusehen ist, dessen Volumen ungefähr das Dreifache des Volumens des Zuckermoleküls ist. Wird in obiger Gleichung n durch die Anzahl N der wirklichen Moleküle in einem Grammolekül ersetzt, so geht sie über in

$$NP^3 = \frac{3}{4\pi}\,\frac{m}{\varrho}\left(\frac{K}{K_0} - 1\right),$$

wo ϱ die in der Volumeneinheit gelöste Masse und m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bedeutet. Anderseits findet sich für den Diffusionskoeffizienten die Beziehung

$$NP = \frac{R\,T}{6\,\pi K_0}\,\frac{1}{D},$$

wo R die Konstante $8{,}31 \cdot 10^7$ und T die absolute Temperatur ist.

Durch Kombination dieser beiden Gleichungen lässt sich sowohl N als P einzeln berechnen. Unter Zugrundelegung der Werte

$$\frac{K}{K_0} = 1{,}0245$$

für eine 1 prozentige Zuckerlösung, $K_0 = 0{,}0135$ für Wasser und $D = 0{,}33$ pro Tag findet Verf. für die Moleküle des Zuckers

$$P = 0{,}78 \cdot 10^{-7} \text{ cm und } N = 4{,}15 \cdot 10^{23}.$$

Der letztere Wert stimmt der Grössenordnung nach befriedigend mit den durch andere Methoden gefundenen Werten der Molekülzahl überein.

A. Becker.

1036. Bakker, G. — „*A propos de l'équation d'état.*" Journ. de Chim. Phys., Bd. 4, p. 67—68, 1906.

Nachdem Kohnstamm (Journ. de Chim. Phys., Bd. 4, p. 673, 1905) gezeigt hat, dass es eine Unmöglichkeit ist, eine Zustandsgleichung aus den Prinzipien der Thermodynamik abzuleiten, sagt er: „A ma connaissance il n'y a eu qu'une seule tentative de résoudre cette impossibilité" (soviel ich weiss, gibt es nur einen Versuch diese Unmöglichkeit zu lösen), und er referiert nach meinem Memoire in der ZS. f. phys. Chem., Bd. 14, p. 456, 1894. Bakker bemerkt nun, dass er nicht nur Gebrauch gemacht hat von thermodynamischen Grundsätzen, sondern überdies von

der Gauss'schen Formel für die potentielle Energie einer Flüssigkeit. Er hat nicht eine Unmöglichkeit lösen wollen, sondern hat untersucht, wie weit man auf diese Weise ohne gastheoretische Grundsätze kommen kann.

Wo Kohnstamm von Bakker redet als von einem überzeugten Energisten (énergiste convaincu), referiert Bakker nach einigen seiner Memoiren, um zu zeigen, dass er den kinetischen Theorien gegenüber nicht die unversöhnliche Stellung eingenommen hat, welche Kohnstamms Bemerkungen durften erwarten lassen. Autoreferat.

1037. Schükarew, A. — *„Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig. (Zweite Mitteilung.)“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 98—112, 1906.

In Fortsetzung der in ZS. f. physik. Chem., Bd. 44, p. 548 publizierten Versuche, die innere Energie gasförmig-flüssiger Systeme zu bestimmen, war der Verf. genötigt, die Kondensationswärme überhitzter Dämpfe zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde ein eigenes Verfahren ausgearbeitet, welches im wesentlichen darauf beruht, dass der Dampf durch einen besonderen Überhitzer von kleinen Dimensionen geleitet wird (vgl. dieses Centrlbl. II, p. 330). Die Methode wird an Ätherdämpfen geprüft. Aus dem Verlauf der Energiekurven, die der Verf. in vorliegender Arbeit für Isoamylen, Äthyläther und Isopentan bestimmte, ist zu schliessen, dass die Isothermen der inneren Energie, die in dem unterkritischen Gebiete, also in zweiphasigen Systemen, nach der Abszissenachse gekrümmt sind, diese Krümmung auch bei Temperaturen oberhalb der kritischen beibehalten, bei gesteigerter Temperatur jedoch zur Abszissenachse konkav werden. Es muss also für jeden Dampf eine ganz bestimmte Temperatur existieren, bei der die Abhängigkeit der inneren Energie von dem Volumen durch eine Grade dargestellt werden kann. Verf. bezeichnet diese Temperatur als die van der Waalsche. E. Abel.

1038. Schükarew, A. und **Tschuprowa,** Marie. — *„Untersuchungen über den Zustand gasförmig-flüssig.“* (Dritte Mitteilung.) ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 125—127, 1906.

Ausdehnung der im vorigen Referate genannten Untersuchung auf Gemische von Isopentan und Äthyläther. E. Abel.

1039. Löwenstein, Leo. — *„Dampfdichtebestimmungen nach der Victor Meyer-Nernstschen Methode.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 707 bis 714, 1906.

Ähnlich wie Nernst (ZS. f. Elektrochem., Bd. 9, p. 622) hat der Verf. nach der Victor Meyerscheu Verdrängungsmethode in einer kleinen Patinbirne Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Die Birne befindet sich in einem Ofen, der aus einem Platinrohr besteht, das mit niedriggespanntem Wechselstrom erhitzt, Temperaturen bis zu 1350° C. zu erreichen erlaubt. Es wurden 1—2 mg Substanz verdampft und die verdrängte Luftmenge durch die Verschiebung eines Quecksilberfadens in einer an die Birne angeschlossenen Kapillare gemessen. Für Quecksilber ergibt sich so bei 1350° das normale Molekulargewicht.

Mit derselben Versuchsanordnung wird nach einem recht sinnreichen Verfahren die Dissoziation der Kohlensäure bestimmt. Die Birne wird mit reinem CO_2 gefüllt und ein Stück Aluminiumdraht hineinf[illegible]sen, das gross genug sein muss, damit nach der Glg.:

$$2 Al + 3 CO_2 = Al_2O_3 + 3 CO$$

etwa die Hälfte der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert wird. Durch das entstehende CO wird nun die ursprüngliche Dissoziation der Kohlensäure:

$$2CO_2 = 2CO + O_2$$

praktisch völlig zurückgedrängt. Nach dem Hineinwerfen des Al wird also der Ausschlag des Quecksilberfadens zurückgehen, es wird eine Volumverminderung eintreten, die genau der ursprünglichen Dissoziation des CO_2 bei der betreffenden Temperatur entspricht. Nach dieser Methode ergibt sich die Dissoziation der Kohlensäure bei 1550° zu 0,4% in genügender Übereinstimmung mit dem aus den Zahlen von Nernst und v. Wartenberg (Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wissensch., 1905, 1) extrapolierten Wert von 0,56%. O. Brill.

1040. Löwenstein, Leo. — *„Eine neue Methode zur Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperataren."* ZS. f. physik. Ch., Bd. 54, p. 715—726, 1906.

Diese Methode beruht darauf, dass Platin bei hoher Temperatur für Wasserstoff durchlässig ist, nicht aber für die andern hier in Betracht kommenden Gase. Eine Platinbirne wird stark evakuiert und mit einem Ölmanometer in Verbindung gebracht, während aussen an der Birne hocherhitzter Wasserdampf oder Chlorwasserstoff vorbeistreichen. Dann stellt sich im Innern der Platinbirne derjenige Partialdruck des Wasserstoffs ein, den derselbe bei der Versuchstemperatur in dem Wasserdampf resp. in der Salzsäure hat und indem dieser Druck am Manometer abgelesen wird, wird die Dissoziation dieser Gase bestimmt. Die Platinbirne befand sich in einem Porzellanrohr, das durch einen Platinrohrofen (cf. vorstehendes Ref.) bis etwa 1700° erhitzt werden konnte und durch das Wasserdampf resp. Salzsäure geschickt wurden.

Die nach dieser Methode für die Dissoziation des Wasserdampfes erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und mit den in der dritten Rubrik angeführten, aus den Werten von Nernst und v. Wartenberg (Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wiss., 1905, 1) extrapolierten Zahlen verglichen.

t	gefunden	berechnet
1432° C.	0,102%	0,117%
1510° C.	0,182%	0,193%
1590° C.	0,354%	0,319%
1695° C.	0,518%	0,475%

Die Übereinstimmung ist demnach eine recht gute.

Für die Dissoziation der Salzsäure ergibt dieselbe Methode eine Dissoziation von 0,274% bei 1537° C. O. Brill.

1041. Henry, Louis. — *„Observations sur l'état moléculaire de l'eau, sa constitution chimique et la valeur relative des deux unités d'action chimique de l'atome de l'oxygène."* Recueil Trav. Chim. d. Pays-Bas etc., 25, p. 124—137, 1906.

Der Verf. bespricht den abnorm hohen Siedepunkt des Wassers im Vergleich mit den Siedepunkten der Komponenten und mit denen von analog konstituierten Körpern als H_2S usw. Er schliesst daraus auf ein Polymerisiertsein des flüssigen Wassers.

An [illegible] dem finden sich Betrachtungen über die Gleichwertigkeit der Wass[illegible] Wassermolekül. Eine Ungleichwertigkeit derselben

hält der Verf. nicht für ausgeschlossen; vielleicht wird diese einmal an bisubstituierten Verbindungen gefunden werden können.

G. L. Voerman.

1042. Hudson, C. S. — „*The Freezing of Pure Liquids and Solutions under Various Kinds of Positive and Negative Pressure, and the Similarity between Osmotic and Negative Pressure.*“ Phys. Rev., Bd. XXII, p. 257—264, 1906.

Lord Kelvin has shown that the vapor-pressure of a liquid is increased by positive pressure on the liquid, and decreased by negative pressure. Hulett has recently calculated the negative mechanical pressure, or tension, that pure water must be subjected to if its vapor-pressure is to decrease to that of a given aqueous solution, and has found that this negative pressure is equal to the osmotic-pressure, as usually defined, of the given solution. The lower vapor-pressures of solutions, therefore, indicate that the solvent is under a pressure tending to dilate it. The present article shows by a thermodynamical cycle that the lower freezing temperatures of solutions also indicate that the solutions are under negative pressures which are equal to their osmotic pressures.

(Physical Laboratory, University of Illinois.) Author.

1043. Christoff, A. — „*Untersuchungen über die Absorption des CO_2 in wässerigen Salzlösungen und binären Flüssigkeitsgemengen.*“ ZS. f. physik. Ch., Bd. 53, p. 321—340, 1905.

Verf. unterscheidet zwei Gruppen von Lösungen in bezug auf ihre Absorptionsfähigkeit von CO_2.

1. Solche, die weniger CO_2 absorbieren als reines Wasser, und zwar umsoweniger, je konzentrierter ihre Lösungen sind. Hierhin gehören die meisten Salzlösungen.
2. Solche, welche das Kohlendioxyd chemisch binden (Borate, Karbonate, Phosphate).

Ferner wurden binäre Flüssigkeitsgemenge zur Untersuchung herangezogen. Die Absorption wurde nach zwei Methoden gemessen:

1. durch Wägung der Lösung vor und nach dem Durchleiten des CO_2. Hierbei muss beachtet werden, dass die Kohlensäure vor und nach dem Durchleiten den gleichen Feuchtigkeitsgehalt besitzt,
2. durch Bestimmung des Druckes der zurückbleibenden Gasmenge.

Für Lösungen, die weniger CO_2 absorbieren als Wasser, wurde bei gleichem Kation ein starker Einfluss des Anions gefunden. Die Absorption vermindert sich von den Nitraten zu den Chloriden und Sulfaten. Auch die Alaune absorbieren in äquivalenter Lösung ebensoviel wie andere Salze, die mit viel weniger Wasser kristallisieren, ein Beweisgrund dafür, dass sie in Lösung nicht das Kristallwasser in Beschlag nehmen.

Die Absorption ist abhängig von der Konzentration, doch nicht dieser proportional. Aus der Diskussion der Absorptionskurven folgt, dass das wasserfreie Salz in flüssigem Zustand gedacht auch noch CO_2 absorbieren muss.

Für binäre Flüssigkeitsgemische ergab sich ein eigentümlicher Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Absorptionsfähigkeit von CO_2. Es liess sich aus dem Maximum der einen ein Minimum der andern vorhersagen. Überhaupt scheinen die Kurven hyperbelartig zu einander zu liegen.

Bei den Lösungen, die CO_2 „binden", findet der Verf., dass Lösungen der Borate, Ortho- und Pyrophosphate weniger CO_2 absorbieren, als nötig ist, damit sich aus einem Molekül des Salzes ein Molekül seines Bikarbonates bildet.

A. Geiger.

1044. Schreiner, Oswald and **Failyer,** Geo. H. — *„The Absorption of Phosphates by Soils."* Journ. Phys. Ch., 10, p. 239—263 and Bull. 32, Bureau of Soils, U. S. Dept. of Agriculture, 1906.

In view of the importance of the subject to a proper understanding of the chemistry of the soil and of soil solutions, a systematic study of the behavior of several soil types toward different phosphates was made. The phosphate solution was percolated through the soil at a slow and constant rate in an apparatus especially designed for this purpose. The separate fractions were then analyzed for phosphate and thus the amount absorbed by the soil determined. The graphical representation of the results indicates that the soils are approaching a saturated condition for phosphate, as is shown by the fact that each curve is evidently approaching a horizontal assymptote. It has been found that these absorption phenomena are quite accurately described by the differential equation,

$$\frac{dy}{dv} = K(A-y)$$

which is of the same form as the equation for a reaction velocity of the first order, rates of solution and other analogous processes. Integrating we get

$$\log(A-y) = \log A - Kv$$

where K is a constant, A the maximum amount of phosphate the soil can take up under the conditions of the experiment, and y the amount it has taken up when the volume v of the phosphate solution has passed through the soil. A may, therefore, be defined as the specific absorptive capacity of the soil for phosphate. This absorptive capacity for phosphate varies greatly in different soils, being most pronounced in the clays and loams as a rule and less so in the sandy soils. The solubility of the phosphate originally present in the soils was also determined by percolating water through the untreated soils in the above mentioned apparatus. It was found that the concentration of the separate fractions of percolate was practically a constant for each of the soils studied. If this concentration is reduced through any cause, such as the absorption by plants or influx of rain water, the original concentration will be again restored by more of the phosphate of the soil entering into solution. If, on the other hand, the solution be made somewhat stronger, as by the application of a soluble phosphate for instance, the concentration is reduced by absorption to the concentration natural to the soil. This is strikingly shown by the absorption results with the first few hundred cubic centimeters of phosphate solution. This constancy in the strength of the soil solution, so far as phosphate is concerned is further shown by the removal by water of the absorbed phosphate, which has been similarly investigated. It was found that the concentration of the separate percolates decreases rapidly until the concentration is reduced approximately to that of the original soil solution. This concentration of phosphate is then maintained with much persistence, although only a fractional amount of the absorbed phosphate is apparently rendered insoluble it is nevertheless slowly but constantly going into the soil moisture and therefore directly available to plants.

Authors.

1045. Schreiner, Oswald and **Failyer,** Geo. H. — *„The Absorption of Potassium by Soils."* Journ. Phys. Ch., 10, 361—369 and Bull. 32, Bureau of Soils, U. S. Dept. of Agriculture, 1906.

The absorption of potassium by soils has been studied in a manner identical with that of the phosphate described in the preceding abstract. As far as investigated the potassium absorption can likewise be represented by the equation,

$$\frac{dy}{dv} = K(A - y)$$

where K is a constant, A the maximum amount of potassium the soil can absorb under the conditions of the experiment, and y the amount it has absorbed when the volume v of potassium solution has passed through the soil. The removal by water of the absorbed potassium is rapid at first but the concentration of the percolates soon reaches a constant value, although only a fractional amount of the absorbed potassium has been removed. Authors.

1046. Török, Bela. — *„Die Bedeutung der Oberflächenspannung bei den Resorptionsvorgängen."* Centralbl. f. Physiol., Bd. XX, p. 206 bis 209, 1906.

Versuche über die Veränderung der molekularen Konzentration und Oberflächenspannung in Kaninchendünndarmschlingen eingeführter hyper-, hypo- und isotonischer Kochsalzlösungen, deren Oberflächenspannung (mittelst Traubes Stalagmometer gemessen) durch Hinzufügen von Gummi oder Öl variiert wurde.

Die Annahme Traubes, dass die osmotische Geschwindigkeit durch die Oberflächenspannung der Lösungen bestimmt werde, konnte in Versuchen mit iso- und hypertonischen Lösungen nicht bestätigt werden, so dass die Traubesche Auffassung der Oberflächenspannung als treibender Kraft der Osmose Zweifel zulässt. Die mit hypertonischen Lösungen erhaltenen Resultate könnten dagegen als eine Bestätigung der Traubeschen Annahme gelten. H. Aron.

Chemische Mechanik.

1047. Finkelstein, A. — *Die Dissoziation des Baryumkarbonats."* Chem. Ber., 39, p. 1585—1593, 1906.

Die Spaltung von $BaCO_3$ verläuft in zwei Phasen: es bildet sich zunächst ein leicht schmelzbares basisches Karbonat, vermutlich von der Zusammensetzung: $BaO \cdot BaCO_3$, das aber sowohl BaO, wie $BaCO_3$ auflöst. Dieses spaltet sich weiter in BaO und CO_2. Für beide Prozesse wurde die Drucktemperaturkurve aufgenommen. $BaCO_3$ schmilzt über **1350°**. Die Reaktionswärme ändert sich nicht mit der Temperatur; die spezifische Wärme von $BaCO_3$ hat demnach denselben Gang, wie die von CO_2.

R. Kremann.

1048. Kanitz, Aristides. — *„Die Affinitätskonstanten einiger Eiweissspaltungsprodukte."* ZS. f. physiol. Ch., XLVII, 4—6 H., p. **476—495**, 1906.

Es wurden die Affinitätskonstanten der „Hexonbasen", **Lysin, Arginin** und Histidin gemessen und hierdurch zugleich ein **Beitrag** [illegible] der amphoteren Elektrolyte geliefert.

Das Grössenverhältnis der Dissoziationskonstanten (kx) amphoterer Elektrolyte zum Ionenprodukt des Wassers ($kw = 1{,}11 \times 10^{-14}$) lässt sich, wenn man den Hydrolysegrad (x) ihrer mit starken Säuren und Basen gebildeten Salze bei bekannter Verdünnung (v) bestimmt, nach der Formel

$$\frac{(1-x)v}{x^2} = \frac{kx}{kw}$$

berechnen. Durch dieselbe Formel kann man auch die zweite Basendissoziationskonstante durch Messung der Hydrolyse der Dichloride berechnen, wenn man für v die Literzahl, worin ein Mol Dichlorid gelöst ist, und für x den in Hydrochlorid und Salzsäure zerfallenen Molbruchteil setzt.

Histidin ist am ausgedehntesten untersucht und zwar Histidin, Histidinhydrochlorid, Histidinnatrium, Histidindichlorid, vom Lysin nur das Dichlorid, vom Arginin nur das Dinitrat. Der Hydrolysegrad wurde durch Messung der Leitfähigkeit und der Methylazetatkatalyse bestimmt und so bei 25° folgende Dissoziationskonstanten gefunden:

	Erste	zweite	Säure-
	Basendissoziationskonst.		dissoziationskonst.
Histidin . .	$5{,}7 \times 10^{-9}$	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	$2{,}2 \times 10^{-9}$
Arginin .	$> 1{,}0 \times 10^{-7}$	$2{,}2 \times 10^{-12}$	$< 1{,}11 \times 10^{-14}$
Lysin . .	$> 1{,}10 \times 10^{-7}$	$1{,}1 \times 10^{-12}$	ca. $1-2 \times 10^{-12}$

Histidin ist der Stoff, bei welchem Basen- und Säureeigenschaft bis jetzt gleichzeitig am meisten entwickelt gefunden worden sind. Arginin besitzt keine Säureeigenschaft mehr.

(Physiol. Inst. Leipzig, Chem. Abt.) H. Aron.

1049. Jahn, St. — *„Beiträge zur Kenntnis des Ozons. II. Über die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons bei verschiedenem Druck."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 260—293, 1906.

Von Warburg (Ann. Phys., Bd. 9, p. 1286, 1902, Bd. 13, p. 1080, 1904) und Clement (Ann. Phys., Bd. 14, p. 334, 1904) ist der Nachweis erbracht worden, dass der Gesamtvorgang

$$2\,O_3 = 3\,O_2$$

einer bimolekularen Reaktion entspreche, und es handelte sich nun darum, festzustellen, welche von den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten tatsächlich die Geschwindigkeit des Ozonzerfalles bestimmt. Der primäre Vorgang kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

1. $2\,O_3 = 2\,O_2 + 2\,O$, 2. $2\,O_3 = 6\,O$.

Sekundär sind dann folgende Reaktionen möglich:

3. $2\,O = O_2$, 4. $O_3 + O = 2\,O_2$.

Wendet man nun auf diese Teilreaktionen die Gesetze der chemischen Dynamik an, so kommt man unter gewissen Voraussetzungen zu Ausdrücken für die Konstante der Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons, die insofern der experimentellen Prüfung zugänglich sind, als sie in verschiedener Weise von der Sauerstoffkonzentration abhängen. Erweist sich die Konstante der Zerfallsgeschwindigkeit als unabhängig von der Sauerstoffkonzentration, so ist die primäre Reaktion 1. oder 2. für die Geschwindigkeit massgebend; ist diese Konstante der ersten Potenz des Sauerstoffdruckes umgekehrt proportional, so ist die sekundäre Reaktion

$$O_3 + O = 2\,O_2$$

massgeb[illegible] wenn schliesslich diese Konstante dem Quadrat der Sauer-

stoffkonzentration umgekehrt proportional ist, so wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch den Vorgang

$$2\,O = O_2$$

geregelt. Wegen der mathematischen Ableitung dieser Sätze sei auf das Original verwiesen.

Tatsächlich ist nun, wie die Versuche zeigen, die Geschwindigkeit der Desozonisation der ersten Potenz der Sauerstoffkonzentration umgekehrt proportional, wodurch die Reaktion

$$O_3 + O = 2\,O_2$$

als wesentliche Komponente des Ozonzerfalls gekennzeichnet wird und es gibt auch Gründe atomistischer Natur, die zugunsten dieser Reaktion gedeutet werden können.

Für die „Kinetik des Sauerstoffes" hat die untersuchte Reaktion insofern eine besondere Bedeutung, als sie z. B. bestimmte Aussagen über die Bildung von molekularem aus atomistischem Sauerstoff ermöglicht. Es kann nämlich abgeleitet werden, dass — falls katalytische Reaktionen ausgeschlossen sind — diese Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit erst dann eintreten kann, „wenn die Ozonkonzentration und ihr entsprechend das Potential einen vom Partialdruck des schon vorhandenen Sauerstoffs abhängigen, jedenfalls nicht unbeträchtlichen ‚Überspannungswert' angenommen hat."

Für die experimentelle Messung der Desozonisierung benutzte der Verf. ein dynamisches und ein statisches Verfahren; alle Versuche sind bei 127° angestellt.

Das dynamische Verfahren war dem von Clement benutzten nachgebildet, dessen Formeln zur Berechnung auch in der Hauptsache angenommen wurden (vgl. das Original). Für Atmosphärendruck (in reinem Sauerstoff) ergab sich die Zerfallskonstante

$$\beta_{127} \times 10^{-5} = 1{,}24$$

in Übereinstimmung mit Warburgs Zahl.

Durch Feuchtigkeit (Wasserdampfdruck 17,4 mm) wird bei 127° die Zerfallsgeschwindigkeit um ca. 14,5 % gesteigert. Für einen Druck von 300 mm war

$$\beta_{127} \cdot 10^{-5} = 3{,}22.$$

Eine ganz analoge Abhängigkeit der Grösse β vom Sauerstoffdruck ergab sich auch als der Sauerstoffpartialdruck durch Beimischung von Luft herabgesetzt wurde. Störend tritt hier nur die Bildung von N_2O infolge Oxydation des Stickstoffs durch Ozon auf.

Für das statische Verfahren wurde ein Differentialozonometer nach der Methode von Warburg benutzt, dessen Formeln auch zur Berechnung in Anwendung kamen. Die bei verschiedenen Drucken erhaltenen Resultate fügen sich den nach der ersten Methode ermittelten gut an, und bestätigen die dort gefundene Gesetzmässigkeit.

Koppel.

1050. van der Laan, F. H. — „*Quantitatief onderzoek over de bromeering van toluol.*" (Quantitative Untersuchung der Bromierung des Toluols.) Chem. Weekblad, 3, p. 15—21, 1906.

Der Verf. hat den Einfluss der Belichtung, der Temperatur und verschiedener Katalysatoren auf die Bromierung des Toluols studiert. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um die Reaktionsprodukte, Benzylbromid, o- und p-Bromtoluol, quantitativ zu bestimmen. Die Resultate sind folgende:

Temperaturerhöhung wirkt fördernd auf die Bildung von Benzylbromid. Oberhalb 83° scheint nur Benzylbromid gebildet zu werden.

Belichtung wirkt ebenso fördernd auf die Benzylbromidbildung.

Von Katalysatoren wurden untersucht die Bromide des Antimons, Aluminiums, Eisens und des Phosphors.

Nur Phosphorbromid fördert die Benzylbromidbildung, die anderen Bromide begünstigen aber die Kernsubstitution. Bemerkenswert ist, dass, während z. B. 0,002 mol $AlBr_3$ pro mol Br_2 fast keinen Einfluss haben auf die Benzylbromidbildung, dieselbe durch 0,004 mol $AlBr_3$ schon ganz verhindert wird (im Dunkeln und bei 50°). G. L. Voerman.

1051. Bringhetti, A. — *„Catalisi e forza elettromotrice."* (Katalyse und elektromotorische Kraft.) Gazz. chim., 36, I, p. 187—215, 1906.

Der Einfluss von Katalysatoren auf Alkohole ist bisher meist an den Dämpfen dieser Verbindungen studiert worden. Verf. zeigte nun an Lösungen von Natriummethylat, -äthylat und -propylat in den entsprechenden Alkoholen, dass Katalysatoren wie feinverteiltes Platin, besonders das nach der Methode von Loew (Ber., 23, p. 289, 1890) erhaltene, Palladium, Silber, Mangandioxyd und die Oxyde des Eisens, Nickels und Kobalts eine katalytische oxydierende Wirkung ausüben können, in dem Natriumsalze von Säuren entstehen. Diese Oxydation lässt sich leicht mit Hilfe von alkalimetrischen Bestimmungen des freien Hydroxyds bestimmen.

Die Oxydationswirkung ist abhängig von der Menge des Katalysators und der Konzentration. Doch herrscht keine exakte Proportionalität zwischen beiden Beziehungen.

Von den 3 Alkoholen wird am leichtesten der Methylalkohol katalytisch oxydiert. Von anderen Lösungsmitteln wirkt besonders Wasser hemmend auf die Katalyse ein, weniger Äther und Pyridin.

Taucht man Platinelektroden in Lösungen der Äthylate in Alkohole, so treten erhebliche elektromotorische Kräfte auf, die abhängig sind von der Art der Platinierung der Oberflächen der Elektroden und der Konzentration der Elektrolyten. Die elektromotorischen Kräfte waren wenig konstant und schwierig genau messbar. Die theoretische Behandlung des Problems ist schwierig, da das chemische Potential durch die verschiedenen vorhandenen Reaktionen, welche zum Teil erhöhend, teils erniedrigend wirkend, stark beeinflusst wird. Die erniedrigende Wirkung des Platinschwarzes auf das Reduktionspotential des Methylalkohols ist nur indirekt eine Folge der Entstehung von Formaldehyd. H. Grossmann.

1052. Jost, L. — *„Über die Reaktionsgeschwindigkeit im Organismus."* Centralbl. f. Biologie, 26, p. 225—244, 1906.

Aus den Versuchsdaten der Arbeiten von Clausen, Chudiakow, Mathaei, Pantanelli u. a. sucht Verf. zu zeigen, dass die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse in der Pflanze ebenso wie die gewöhnliche chemische Reaktion der van't Hoffschen Regel gehorcht und sich in einem Temperaturintervall von 10° C verdoppelt bis verdreifacht. Da aber gleichzeitig Erhöhung der Temperatur den Organismus schädigt und ermüdet, nehmen die experimentell gefundenen Kurven solcher Prozesse (Assimilation, Atmung, Lichtwirkung bei Pflanzen) die Gestalt sog. „Optimumkurven" an, sie steigen bis zu einem Gipfel und fallen dann wieder ab; ausserdem verschiebt sich dieser Gipfel mit der Zeit nach niederen Temperaturen zu. Wahrscheinlich sind alle „Optimumkurven" für physiologische Prozesse so zu deuten. H. Aron.

1053. Hamburger, H. J. und **Arrhenius**, Svante. — *„Over den aard der praecipitinereactie.“* (Über die Art der Präzipitinreaktion.) Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam, 14, p. 810—822, 1906.

Ein Toxin und Antitoxin bilden, zusammengebracht, einen Niederschlag, aber es zeigt sich, dass die oben stehende klare Flüssigkeit noch aufgelösten Niederschlag sowie noch Reste von beiden Komponenten enthält. Es wird jetzt in der Lösung eine umkehrbare Reaktion zwischen Toxin und Antitoxin und Niederschlag angenommen, welche dem Gesetze von Guldberg-Waage Folge leistet. Ausserdem wird angenommen, dass ein „Mol“ Niederschlag sich bildet aus einem „Mol“ Toxin und einem „Mol“ Antitoxin. Zu diesen Annahmen stimmt aber die gefundene Menge Niederschlag nicht. Darum wird noch eine zweite, ebenfalls umkehrbare, Reaktion angenommen zwischen einem „Mol“ Niederschlag und einem „Mol“ Toxin. Die mit Hilfe dieser Annahmen berechnete Menge des Niederschlags weicht nicht zu sehr von der gefundenen ab. (Die Berechnung scheint dem Ref. nicht ganz einwandfrei.) G. L. Voerman.

Thermochemie.

1054. Byk, A. — *„Die Zustandsgleichungen in ihren Beziehungen zur Thermodynamik.“* Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 441—486, 1906.

Der Verf. versucht die Notwendigkeit der Existenz einer Zustandsgleichung der Form $p = F(v, T)$ mit Hilfe der beiden Hauptsätze der Wärmelehre und gewisser, auf Vorgänge im Vakuum bezüglicher Erfahrungstatsachen herzuleiten. Zunächst wird abgeleitet, dass die Temperatur einer homogenen Substanz durch Masse, Volumen und Energie bestimmt ist, wobei die Temperatur nicht thermodynamisch, sondern elektromagnetisch definiert wird. Bliebe die Temperatur bei Konstanz von Masse, Energie und Volumen noch frei verfügbar, so würde der vom Verf. angegebene Kreisprozess zu einem Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz führen. Dieser Kreisprozess wird nicht mit einer materiellen Substanz, sondern mit einem strahlungserfüllten Vakuum durchgeführt, um die Voraussetzung der Existenz einer Zustandsgleichung von vornherein auszuschliessen. In ähnlicher Weise wird abgeleitet, dass auch der Druck durch Masse, Energie und Volumen bestimmt ist. Aus diesen beiden Beziehungen wird durch Elimination der Energie die Zustandsgleichung $p = F(v, T)$ gewonnen.

Schliesslich wird die Form der Zustandsgleichung unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung der Substanz hergeleitet und zwar in den beiden Formen

$$F\left(\frac{M_1}{v}, \frac{M_2}{v} \dots \frac{M_n}{v}, p, T\right) = o \text{ und}$$

$$v = \chi\left(p, T, \frac{M_1}{M_n}, \dots \frac{M_n - 1}{M_n}\right).$$

Diese beiden Formen sind identisch der Nernstschen und der Planckschen Form der Zustandsgleichung.

Auch für Systeme, die sich noch nicht im Gleichgewicht befinden, wird die Bedeutung der Zustandsgleichung erörtert. R. Kremann.

1055. Bernstein, J. und **Tschermak**, A. — *„Untersuchungen zur Thermodynamik der bioelektrischen Ströme. II. Über die Natur der Kette des elektrischen Organs bei Torpedo.“* (10 Fig.) Pflügers Arch., 112, p. 439—521, 1906.

Um über die Natur einer Kette genaueren Aufschluss zu erhalten, setzt man diese Kette in ein Kalorimeter, so dass der Vorgang isotherm verläuft und misst die Wärmemenge, welche dieselbe in einer gewissen Zeit während der Stromerzeugung an das Kalorimeter abgibt oder aus demselben aufnimmt, und ebenso misst man die elektrische Energie in einem nach aussen geleiteten Stromkreis. Die chemische Wärme der Kette A ist gleich der an das Kalorimeter abgegebenen oder von ihm bezogenen Wärme C plus der im äussern Stromkreis entstandenen Wärme S_e. Ist C positiv, so ist die Kette eine galvanische exotherme, ist C negativ und $C + S_e$ positiv, so ist sie eine galvanische endotherme Kette und ist C negativ und $C + S_e = 0$, so ist sie eine Konzentrationskette.

Es war demnach der Temperaturkoeffizient des Schlages des ausgeschnittenen elektrischen Organes vom Zitterrochen bei Reizung und das thermische Verhalten während des Schlages zu untersuchen. Die Messung der elektrischen Energie des Schlages wurde mit Hilfe eines elektrischen Luftthermometers bestimmt, jedoch nicht an einem Einzelschlage, sondern bei einer kurzdauernden tetanischen Reizung von einer Sekunde. Die Messung der Temperaturänderung des elektrischen Organes während einer Sekundenreizung wurde mit Hilfe einer geeigneten Thermosäule ausgeführt.

Die Tätigkeit des Organs ist in der Mehrzahl der Fälle mit einer Erwärmung verbunden, die aber nur ganz selten bis $+ 0{,}012^0$ C., meist nur etliche Tausendstel Grad beträgt, also weit geringer ist als die Wärmeproduktion des tätigen Muskels. In der Minderzahl der Fälle wurde fraglos eine Abkühlung des Organs (bis $- 0{,}00044^0$ C.) während der Abgabe der elektrischen Energie festgestellt und zwar bei sehr hoher elektrischer Leistung oder sehr bescheidenem Effekt. Die starke Endothermie des elektrischen Organs ist ein in der Physiologie des tierischen Organismus bisher einzig dastehendes Faktum. Die jeweilige Wärmetönung des Organs ist anzusehen als die algebraische Summe von zwei gegensinnigen Vorgängen, einem Wärmebildungs- und einem Wärmebindungsprozess, von denen bald der eine, bald der andere überwiegt. Vergleicht man die gesamte elektrische Leistung, die Summe der inneren und äusseren an das Luftthermometer abgegebenen Stromwärme $(S_i + S_e)$, mit der algebraischen Summe der gesamten umgesetzten Energie, so ergibt sich, dass das elektrische Organ in frischem leistungsfähigen Zustande eine elektrische Maschine von ausserordentlich hohem Nützlichkeitsfaktor $\frac{100\ (S_e + S_i)}{C + S_e}$ darstellt. Dieser beträgt 100—150% und kann bis auf 200% steigen, d. h., das Organ kann während des Schlages noch Wärme der Umgebung resp. seines eigenen Wärmevorrats in elektrische Energie umwandeln.

Es spricht alles dafür, dass die „Umwandlungswärme“ — d. h. die Wärme, welche bei dem durch die Reizung hervorgerufenen exothermischen chemischen Prozessen, also bei der Umwandlung des Organs in eine elektrische Kette entsteht — die einzige chemische Wärmequelle darstellt, welche das Organ zur Erzeugung elektrischer Energie benutzt. Der dauernd endotherme Charakter des Organs wird oft verdeckt und der Anschein einer Exothermie hervorgerufen, weil die „Umwandlungswärme“ meist noch eine positive „Restwärme“ übrig lässt.

Beim Versuche, das thermische Verhalten des möglichst isolierten Organs bei äusserer Ausgleichung des Schlages zu untersuchen, gelang es nicht, direkt zu beweisen, dass eine chemische Stromwärme nicht existiert. Messungen der Gesamtenergie bzw. Umwandlungswärme einmal bei sehr

gut leitender Verbindung der beiden Flächen des Organs („Kurzschluss") oder bei Ableitung zum Luftthermometer oder bei Isolation zeigen, dass die Kraft des Schlages bzw. die Umwandlungswärme in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnis zur jeweiligen Ableitungsweise steht.

Die Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die Kraft des Schlages sprechen dafür, dass das elektrische Organ als eine Kette mit positivem Temperaturkoeffizienten und angenäherter Proportionalität der Kraft zur absoluten Temperatur, als eine endotherme Kette mit dem physiologischen Optimum bei 15—20° anzusehen ist.

Das elektrische Organ des Zitterrochens ist also eine Konzentrationskette besonderer Art, und nicht eine galvanisch chemische Kette. Die Endothermie während der Tätigkeit ist auf einen osmotischen Prozess zu beziehen. H. Aron.

1056. Amagat, E. H. — *„Discontinuité des chaleurs spécifiques à saturation et courbes de Thomson."* C. R., t. 142, p. 1110—1125, 1906.

En se basant sur des considérations théoriques qu'il n'est pas possible de résumer l'auteur montre l'intérêt qu'il y aurait à entreprendre une étude particulière des isothermes dans le voisinage immédiat de la courbe de saturation. C. Marie.

Elektrochemie.

1057. Goodwin, H. M. and **Sosman**, R. B. — *„On Billitzer's method for determining the absolute potential difference."* Trans. Am. Electrochem. Soc., 7, p. 83. Morgan.

1058. Carpini, C. — *„Über den photoelektrischen Effekt am Selen."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 306—309, 1906.

Zahlreiche Untersuchungen über die Abhängigkeit des Widerstands von Selenzellen von der Temperatur haben ergeben, dass das Selen der Temperatur gegenüber ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen kann, indem bei manchen Varietäten eine Abnahme, bei anderen eine Zunahme des Widerstands beim Erwärmen auftritt. Es rührt dies wohl her von der instabilen Konstitution des Selens in den verschiedenen allotropen Formen, die noch nicht genügend bekannt sind. Die Frage nun, welchen Einfluss eine Temperaturänderung auf die Grösse des photoelektrischen Effekts hat, wurde bis jetzt nur durch Untersuchungen von Pochettino zu beantworten gesucht, wobei sich ergab, dass der Effekt auch noch bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr deutlich besteht und dass die relative Widerstandsänderung bei Belichtung nur von 0.4 (bei Zimmertemperatur) auf 0.3 zurückgeht. Bei der Wichtigkeit der Kenntnis dieses Verhaltens der Selenzellen für eine Erklärung des photoelektrischen Effekts waren weitere Versuche erwünscht, die auch den Einfluss erhöhter Temperatur auf die Grösse des photoelektrischen Effekts behandelten. In dieser Richtung hat Verf. der vorliegenden Arbeit Beobachtungen angestellt, indem er Selenzellen verschiedener Herkunft auf Temperaturen von 0 bis nahe 100° erhitzt und dabei systematisch die Änderung des durch Belichtung mit einer Amylazetatlampe erregten Effekts durch genaue Widerstandsmessung verfolgt. Es findet sich eine in dem benutzten Gebiet stark merkliche Abnahme des Effekts von etwa 0.002 pro Grad, so dass der bei 0° zu etwa 0.3 beobachtete Wert bei 100° auf etwa 0.07 gesunken ist.

Daran anschliessend teilt Verf. einige Messungen mit, welche die schon bekannte Tatsache dartun, dass die Geschwindigkeit, mit der das Selen seinen Widerstand ändert, grösser ist, wenn von schwacher zu stärkerer Belichtung übergegangen wird, als umgekehrt.

A. Becker.

1059. Davidson, J. F. — *„Bemerkungen über die elektrische Leitfähigkeit von Flammen."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 108—112, 1906.

Der Verf. bespricht einige neuere Arbeiten über die Leitfähigkeit von Flammen und teilt daran anschliessend eigene Beobachtungen mit, die in der Absicht angestellt wurden, die Frage zu entscheiden, ob die Temperatur und das Elektrodenmaterial in einer Flamme irgend welchen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Er benutzt als Elektroden enge Röhren aus verschiedenem Material, die durch einen Wasserstrom gekühlt werden können und findet, dass die gekühlten und glühenden Elektroden, seien sie Anode oder Kathode, keine merkliche Verschiedenheit der Leitfähigkeit salzhaltiger Flammen zeigen, dass die Temperatur also jedenfalls ohne jeden Einfluss ist. Ebenso wenig ist das Material der Elektroden von Einfluss, wenn nur berücksichtigt wird, dass dasselbe keine die Flamme verunreinigende Beimengungen enthält. Die beobachtbare Stromstärke lässt sich aber in weiten Grenzen verändern durch verschieden tiefes Einführen der Elektroden, insbesondere der Kathode, in die Flamme, durch Überziehen der Kathode mit Salzen der Alkalien und der alkalischen Erden und Erhitzen derselben auf Glühtemperatur. Auch im blauen Konus einer reinen Bunsenflamme zeigt sich beträchtliche Leitfähigkeit.

A. Becker.

1060. Brillouin, M. — *„Considérations théoriques sur la dissociation électrolytique. Influence du dissolvant sur la stabilité des molécules dissoutes."* Ann. de Chim. et de Phys., 8. sér., t. VII, p. 289—320, 1906.

L'influence du pouvoir inducteur spécifique du solvant étudiée par J. J. Thomson et W. Nernst, est en réalité plus complexe que ne l'ont admis ces derniers.

L'auteur discute les conditions d'équilibre d'une molécule dans un champ électrique il étudie l'influence des molécules voisines sur la stabilité interne de la molécule considérée, l'action électrique de deux ions éloignés plongés dans un milieu de constante diélectrique K.

L'étude de l'action de la température l'amène à conclure que à pouvoir inducteur constant, l'augmentation d'agitation interne, croissant avec la température, doit augmenter la dissociation en ions. Par le refroidissement, quelle que soit la grandeur de K, on doit toujours arriver à un état pour lequel la dissociation est nulle (si toutefois il n'y à pas solidification auparavant). L'influence de la concentration n'est que traitée en général, et son étude détaillée mathématique est renvoyée à un mémoire ultérieur.

C. Marie.

1061. Salm, Eduard. — *„Kolorimetrische Affinitätsmessungen."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 99—101, 1906.

Friedenthal hat ein Verfahren angegeben (Phys.-chem. Centralbl., Bd. I, p. 373), um den H'-Ionengehalt einer Lösung auf kolorimetrischem Wege aus den Farbänderungen von Indikatoren in diesen Lösungen und durch Vergleich mit einer Reihe von Standardlösungen zu ermitteln. Verf. hat nach der gleichen Methode die Dissoziationskonstanten K einer Reihe

von zweibasischen Säuren bestimmt. Er fand K für Oxalsäure 0,09, Weinsäure 0,0011, Fumarsäure 0,0011, Kamphersäure 0,000025; Werte die durchwegs um etwa 10% höher sind als die Ostwaldschen.

Die Verwendbarkeit eines Indikators ist abhängig von seiner Stärke als Säure resp. als Base, demnach von seiner Dissoziationskonstanten K. Die gewöhnliche Methode der Bestimmung von K durch Messung der Leitfähigkeit versagt bei diesen extrem schwachen Elektrolyten, wohl aber lässt sich diese Aufgabe kolorimetrisch lösen. K ist gleich der H-Konzentration einer Lösung in welcher 50% des Indikators dissoziiert sind. Aus der kolorimetrischen Bestimmung dieser H'-Konzentration (Übergangsfarbe) ergeben sich folgende Werte für K: Methylorange $4,6 \times 10^{-4}$, Paranitrophenol $2,3 \times 10^{-7}$, Rosolsäure $1,1 \times 10^{-8}$, Alizarin $8,8 \times 10^{-9}$, Phenolphtaleïn $8,0 \times 10^{-10}$, Cyanin $4,2 \times 10^{-6}$, Dimethylamidoazobenzol $1,45 \times 10^{-11}$.
O. Brill.

1062. Walker, J. and **Wood**, J. K. — *„The Electrolysis of Salts of ββ-Dimethylglutaric Acid.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 598—604, 1906.

The electrolysis of ββ-dimethylglutarate results in a fundamental rearrangement of the carbon nucleus, best conceived as a transference of a methyl group, the hydrocarbon formed being unsymmetrical methylethylethylene.

$$\begin{array}{ccccc} CH_2-\!\!\!-CO_2Na & & CH_2- & & CH_2\cdot CH_3 \\ | & & | & & | \\ CH_3\cdot C\cdot CH_3 & \rightarrow & CH_3\cdot C\cdot CH_3 & \rightarrow & C\cdot CH_3 \\ | & & | & & \| \\ CH_2-\!\!\!-CO_2Na & & CH_2 & & CH_2 \end{array}$$

Sodium ββ-dimethylglutarate methylethylethylene.

The change is, therefore, quite analogous to that which occurs on electrolysing unsubstituted potassium glutarate, propylene and not trimethylene being produced in the latter case (Vanzetti, Atti R. Accad. Lincei, 13 [II], p. 112, 1904), and affords a parallel to the production of an αβ unsaturated acid (isolauronolic acid) by the electrolysis of camphoric acid (cf. Walker, Trans. Chem. Soc., 63, p. 495, 1893).
E. W. Lewis.

1063. Ruff, Otto und **Johannsen**, O. — *„Über die Gewinnung von metallischem Lithium.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 186—188, 1906.

Die Verff. geben eine genaue Vorschrift zur Erzeugung von grösseren Mengen reinen Lithiums. Lithiumbromid mit einem Zusatz von 10—15% LiCl wird in einer Muthmannschen Elektrolysierzelle aus Kupfer im Lichtbogen eingeschmolzen und unter Anwendung von Retortengraphit als Anode, von Eisendraht als Kathode bei 10 Volt Klemmenspannung mit 100 Ampère elektrolysiert. Das abgeschiedene Metall wird von Zeit zu Zeit mit Eisenlöffeln herausgeschöpft und ist sehr rein.

Der Schmelzpunkt des Lithiums wird zu 180° bestimmt (Kahlbaum fand 186°).
O. Brill.

1064. Tommasi, D. — *„Elektrolytische Darstellung von schwammigem Zinn.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 145—146, 1906.

Man erhält schwammiges Zinn in guter Ausbeute, wenn man eine Lösung von $SnCl_2$, der HCl zugesetzt ist, in einer Zelle elektrolysiert, in der sich zwei Zinnanoden und als Kathode eine rotierende Kupferscheibe befinden.
O. Brill.

1065. Dony-Hénault, O. — *„Bemerkung über die Bildung von elektrolytischem Chrommetall.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 329—330, 1906.

Der Verf. hat im Verein mit Gittens die Bildung von Chrommetall durch Elektrolyse von Chromalaunlösungen untersucht. Solche Lösungen, die reich an der grünen Modifikation waren, gaben schlechte Resultate; nach Unterbrechung des Stroms und abermaligem Elektrolysieren aber gaben diese Lösungen schöne metallische Niederschläge. Die hier offenbar vorliegende vorbereitende Arbeit des Stromes dürfte auf der Umwandlung des grünen Salzes in den violetten Chromalaun beruhen. O. Brill.

1066. Szilard, Bela. — *„Über die elektrolytische Darstellung der Alkoholate und der Alkoholatkarbonsäureester.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 393—395, 1906.

Durch Elektrolyse von 4-prozentigen Lösungen von Natriummethylat und Natriumaethylat mit einem Strom, der noch keine Gasbildung an der Anode verursacht, konnten die Karbonsäureester von Na: Natriummethylkarbonat $NaO\text{-}COO\text{-}CH_3$ und Natriumäthylkarbonat $NaO\text{-}COO\text{-}C_2H_5$ in schönen seidenglänzenden Kristallen dargestellt werden. Verwendet man bei der Elektrolyse von einprozentiger Natriumäthylatlösung statt Platinelektroden angreifbare Elektroden, so entsteht, wenn die Stromdichte gering ist, das Alkoholat des betreffenden Metalls; bei grösserer Stromdichte aber der Alkoholatkarbonsäureester derselben. So wurde bei Verwendung von Elektroden aus Magnesiumband Magnesiumäthylkarbonat und Magnesiumäthylat, bei Verwendung von Pb- resp. Cu-Elektroden in Natriummethylatlösung Bleimethylat und Kupfermethylat erhalten. Die Reaktionen, deren Mechanismus nicht aufgeklärt werden konnte, gehen nur bei sehr guter Kühlung der Elektrolysierzelle und bei Verwendung von absolutem, aldehydfreiem Alkohol vor sich. O. Brill.

1067. Krüger, F. — *„Batterie für elektrostatische Messungen.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 182—183, 1906.

Um auf möglichst kleinem Raum möglichst hohe, für elektrostatische Beobachtungen völlig konstante Spannung zu erreichen, stellt Verf. eine grössere Zahl kleinster Kadmiumnormalelemente von je 1,018 Volt auf einer isolierenden Unterlage zusammen. Dieselben besitzen die Form nur einige Zentimeter hoher, 5 mm weiter Glasröhrchen, in welche unten ein Platindraht eingeschmolzen ist, der mit dem auf dem Boden des Röhrchens befindlichen Kadmiumamalgam in Verbindung steht. Dieses Amalgam ist mit gepulvertem Kadmiumsulfat bedeckt; darüber folgt eine mit gesättigter Lösung von Kadmiumsulfat getränkte Wasserschicht, über der etwas Merkurosulfatpaste liegt, die schliesslich einige Tropfen Quecksilber trägt, in welches ein zweiter Platindraht taucht. Der innere Widerstand einer Batterie von 100 solchen Zellen beträgt etwa 10^5 Ohm.

A. Becker.

Photochemie einschl. Photographie.

1068. Weidert, F. — *„Über den Einfluss der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Selens.“* Ann. d. Physik, Bd. 18, p. 811—849, 1906.

Die molekulare Umlagerung, die das Selen bei der Belichtung erleidet und die sich in erster Linie in einer starken Verminderung seiner

elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen gibt, lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass hierbei auch andere physikalische Konstanten des Selens eine Änderung erfahren werden. So wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. L. Grunmach im Physikal. Inst. d. techn. Hochschule zu Berlin in vorliegender Arbeit versucht, einen Einfluss der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Selens nachzuweisen.

Die zur Verwendung gekommenen Selenarten waren:

1. Stangenselen, bezogen durch Clausen und v. Bronck, Berlin.
2. Kristallisiertes Selen von Merck, als chemisch rein bezogen.

Die benutzten Thermoelemente bestanden aus dünnen Porzellanplatten von 25 mm Breite und 75 mm Länge, die mit Selenschichten von 0,014 bis 0,074 mm Dicke überzogen waren. Die Überführung des Selens in die leitende Modifikation II (nach Siemens' Bezeichnungsweise) erfolgte durch 2stündiges Erhitzen im Luftbad auf 192—195 ° C. In einem gegenseitigen Abstand von ca. 60 mm waren 0,05 mm dicke Platindrähte in die Schicht eingeschmolzen, die als Elektroden dienten. Ferner konnte durch Platin-Konstantan-Thermoelemente die Temperaturdifferenz der beiden Kontaktstellen bestimmt werden. Mittelst einer besonderen vom Tageslicht abgeschlossenen Vorrichtung wurden die Enden dieser Platin-Selen-Thermoelemente auf einer Temperaturdifferenz von ca. 60 ° gehalten, während eine Osmium-Glühlampe Beleuchtungen der Selenschicht bis zu 442 Meter-Kerzen gestattete.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte dieser Thermoelemente erfolgte durch Kompensation, wobei als Nullinstrument ein Dolezaleksches Quadrantelektrometer diente. Das unter normalen Verhältnissen so bequeme und empfindliche Kapillarelektrometer erwies sich bei so hohen Widerständen (50 bis 150 Millionen Ohm) leider als ungeeignet.

Es ergab sich so aus 10 Messungsreihen, dass die thermoelektrische Kraft der Modifikation II des Selens bei Beleuchtung innerhalb der untersuchten Grenzen um ca. 3—4 $^0/_0$ abnimmt; ferner, dass auch die Änderung der thermoelektrischen Kraft, ähnlich wie die des Widerstandes, bei gleichmässig zunehmender Beleuchtung erst rascher und dann langsamer erfolgt.

Dass gerade eine Abnahme der thermoelektrischen Kraft zu beobachten ist, würde sich gut mit der älteren Anschauung über Thermoelektrizität decken, wonach ein gewisser Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit bestehen soll, insofern als schlechte Leiter im allgemeinen hohe elektromotorische Kräfte geben. Wenn also ein und derselbe Leiter durch irgendwelche Ursachen eine grössere Leitfähigkeit bekommt, so müsste hiernach seine thermoelektrische Kraft sinken.

Bemerkenswert ist ferner, dass die thermoelektrische Kraft dieser dünnen Selenschichten bedeutend grösser ist, als die von Matthiessen und Righi angegebenen Werte von 805 bzw. 506 und 612 Mikro-Volt pro 1 ° C. Temperaturdifferenz. Sie beträgt nämlich im Dunkeln ca. 1130 Mikro-Volt (Blei gleich Null gesetzt). Die Ursache hierfür dürfte wohl darin zu suchen sein, dass die in so dünnen Schichten hergestellten Präparate höchstwahrscheinlich von wesentlich anderer molekularer Beschaffenheit sind, als z. B. Selenstäbe, wie sie Righi benutzte.

Die gemessenen spezifischen Widerstände stimmen dagegen im wesentlichen mit den von Siemens angegebenen überein. Sie betragen nämlich im Dunkeln im Mittel ca. 24.10^4 Ohmzentimeter (gegen ca. 38.10^4 bei Siemens).

Schliesslich verdient noch hervorgehoben zu werden, dass die Versuche gleichzeitig eine Bestätigung der neuerdings die Oberhand gewinnenden Anschauung bilden, dass die Lichtempfindlichkeit nicht, wie Bidwell ursprünglich annahm, von der Bildung von Seleniden in der Schicht abhängt. Erbracht wurde dieser Beweis schon von G. Berndt und A. H. Pfund (1904), indem sie Selenzellen aus reinstem Selen mit Kohle- statt Metallelektroden herstellten, um jegliche Bildung von Seleniden bei der Herstellung auszuschliessen. Derselbe Beweis wird nun auch durch die zu den vorliegenden Versuchen benutzten Präparate erbracht, indem auch bei diesen infolge ihrer eigenartigen Form und Herstellung eine Bildung von Seleniden in der eigentlichen Schicht unmöglich gemacht ist. Trotzdem zeigen sie jedoch dieselbe hohe Lichtempfindlichkeit wie Selenzellen normaler Konstruktion.

Die analoge Untersuchung der Modifikation I musste vorläufig unterbleiben. Jedoch ergaben die ausgeführten Vorversuche nebenbei eine gute Bestätigung der Untersuchungen, die Righi über den elektrolytischen Charakter der Modifikation I angestellt hat. Autoreferat.

1069. Wood, R. W. — *„Die Fluoreszenz des Natriumdampfes bei Erregung mit monochromatischem Lichte."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 105 bis 106, 1906.

In einer früheren Arbeit konnte Verf. zeigen, dass nichtleuchtender Natriumdampf bei Beleuchtung mit weissem Lichte eine neue Strahlung emittiert, die aus einer grossen Anzahl verwaschener Linien besteht und die auf einen der Fluoreszenz analogen Vorgang zurückzuführen ist. Die Linien sind im gelben und gelbgrünen Gebiet in Gruppen oder Banden angeordnet, welche in der Umgebung der D-Linien nahe beieinanderliegen, sich aber gegen das Gebiet des Blau mehr und mehr voneinander entfernen. Die Erregung des Dampfes durch nahezu monochromatisches Licht bewirkt ebenfalls eine Emission, deren Spektrum aus einer Reihe mehr oder weniger auseinander liegender heller Linien von verschiedener Intensität besteht. Die geringste Änderung in der Wellenlänge des erregenden Lichts aber bewirkt das Verschwinden dieser Linien und das Auftreten einer anderen Gruppe von Linien. Es ist danach anzunehmen, dass das Natriummolekül eine Reihe von Elektronengruppen enthält, die einzeln und unabhängig voneinander für sie charakteristische Schwingungen ausführen, wenn irgend ein Elektron einer betreffenden Gruppe durch Wellen gleicher Periode erregt wird. Das Studium des Fluoreszenzspektrums, das von homogenen Lichtschwingungen erregt wird, muss nach dieser Vorstellung also Anhaltspunkte geben für die Kenntnis jener Elektronengruppen.

Verf. hat aus diesem Grunde die Untersuchung dieser Erscheinungen fortgeführt. Er teilt in vorliegender Veröffentlichung Beobachtungen der Fluoreszenzspektren mit, die er bei Erregung des Natriumdampfes durch die von einer Quarz-Kadmiumlampe gelieferten Wellen 5085, 4799 und 4676 Å. E. erhalten hat. Die Erregung durch die violette Cd-Linie 4676 liefert eine Liniengruppe am äussersten gelben Ende des Fluoreszenzspektrums und einige wenige Linien in der Nähe der erregenden Linie. Die Bestrahlung durch $\lambda = 4799$ ergibt eine regelmässig über das ganze Grün verteilte Reihe von Linien, während die Welle 5085 eine weiter nach Gelb hin reichende ähnliche Linienreihe erzeugt. Weitere Versuche werden in Aussicht gestellt. A. Becker.

1070. Stark, J. und **Hermann,** W. — *„Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 92 bis 97, 1906.

Es wird das Spektrum des Lichts der Kanalstrahlen in den genannten beiden Gasen untersucht und gefunden, dass das Licht der Kanalstrahlen das Bandenspektrum des betreffenden Gases liefert und dass ausserdem das Linienspektrum dieses Gases auftritt und zwar um so intensiver, je grösser die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ist. Daneben zeigen sich die Linienspektren von Wasserstoff, Quecksilber und vom Kathodenmetall. Diese Beobachtungen werden mit der Hypothese zusammengestellt, die von Stark seit einiger Zeit vertreten wird; daran schliessen sich Betrachtungen über Kanal- und α-Strahlenbeobachtungen anderer Forscher, die im einzelnen hier nicht wiedergegeben werden können. A. Becker.

1071. Eder, J. M. — *„Über die Natur des latenten Lichtbildes.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 329—353, 1905.

Die Arbeit ist bereits nach den Sitz.-Ber. der Wiener Akademie unter No. 649, p. 312, referiert. Rudolphi.

1072. Sheppard, S. E. — *„Die Umkehrbarkeit der photographischen Entwickelung und die verzögernde Wirkung löslicher Bromide.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 443—468, 1905.

Siehe das Referat nach der englischen Publikation No. 449, p. 219. Rudolphi.

Chemie.

1073. Day, A. L. und **Allen,** E. T. — *„Der Isomorphismus und die thermischen Eigenschaften der Feldspate.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 1—54, 1905.

Nachdem die Verff. die Erscheinungen der Unterkühlung von Schmelzen, das Auftreten eines Glases am Borax studiert hatten, haben sie das schwierige Problem der Feldspate in Angriff genommen.

Die Erhitzungs- und Abkühlungskurven wurden mit einem Thermoelement verfolgt, welches auf $0{,}1^0$ empfindlich war. Es wurde auch ein besonderes Thermoelement benutzt: in ein einseitig geschlossenes Rohr von Platinrhodium war an der untersten Stelle der Pt-Draht angeschmolzen, der vom Platinrhodium durch ein Porzellanrohr isoliert war. Ein Widerstandsofen erlaubte Temperaturen von 1600^0 zu erreichen.

Zur Untersuchung gelangten künstliche Feldspate, die durch Zusammenschmelzen von Aluminiumoxyd, Kalziumkarbonat, Soda und Quarz erhalten wurden. Man war so von störenden Einflüssen von Verunreinigungen befreit.

Anorthit gibt eine verhältnismässig wenig zähe Schmelze, die leicht und rasch kristallisiert. Die Kristalle gleichen den natürlichen in jeder Beziehung. Eine zweite Modifikation konnte nicht beobachtet werden.

Die Erhitzungskurve des Glases, erhalten durch rasche Abkühlung, zeigt bei 700^0 eine starke Wärmeentwickelung, es kristallisiert.

Schmelzpunkt 1532^0 (mit drei Thermoelementen übereinstimmend gefunden).

$Ab_1 \cdot An_5$ ähnelt dem Anorthit. Schmelzpunkt **1501^0**. Bei einem Versuch war die eine Hälfte der Masse kristallisiert, die andere Hälfte als Glas erstarrt, beide hatten dieselbe Zusammensetzung.

$Ab_1 \cdot An_2$. Die Zähigkeit der Schmelze ist grösser, die Unterkühlung hartnäckiger. Schmelzpunkt 1463°. Auch hier konnte kein Unterschied der Zusammensetzung zwischen Schmelze und den erst kristallisierten Teilen nachgewiesen werden, nur das Eisen reichert sich in diesen an.

$Ab_1 \cdot An_1$. Kristallisation erfolgt sehr langsam, die Kristalle sind klein. Schmelzpunkt 1419°.

$Ab_2 \cdot An_1$. Schmelzpunkt 1367°.

$Ab_3 \cdot An_1$. Schmelzpunkt 1340°.

$Ab_4 \cdot An_1$. Nur wenige Kristalle in dem Glase bemerkbar, die optisch als $Ab_4 \cdot An_1$ erkannt wurden.

Albit. Es wurde natürlicher Orthoklas oder Albit in Albitglas eingetragen. Ein Beginn von Sinterung der Kristallfragmente konnte schon bei 1100° erkannt werden, aber selbst 1250° war nach einiger Zeit noch nicht alles geschmolzen gewesen. Es liegt hier ein Fall von Überschmelzung einer kristallinischen Substanz vor.

Schlussfolgerungen.

1. Die Schmelzpunktskurve der Reihe Anorthit-Albit zeigt weder ein Maximum noch ein Minimum, sie ist fast geradlinig. Flüssige und feste Phase haben stets gleiche Zusammensetzung. Diese Feldspate bilden eine isomorphe Reihe. Ein kleines Schmelzintervall der mittleren Glieder konnte experimentell mit Sicherheit nicht festgestellt werden.
2. Die Kurven der spezifischen Gewichte der

	An	$Ab_1 An_5$	$Ab_1 An_2$	$Ab_1 An_1$	$Ab_2 An_1$	$Ab_3 An_1$	An
Kristalle . .	2,764	2,734	2,710	2,680	2,660	2,649	2,6
und							
der Gläser .	2,700	2,648	2,590	2,533	2,486	2,458	2,382

bilden Gerade die voneinander etwas divergieren. Ebenso verhalten sich die spezifischen Volumina der Kristalle und Gläser.

3. Kristalle von Albit und Orthoklas sind noch 200° über den Schmelzpunkt beständig.
4. Die beobachteten Unterkühlungserscheinungen sind von Wichtigkeit zur Beurteilung der Versuche über Schmelzpunktserniedrigungen in Silikatschmelzen.
5. Die Gläser sintern nieder 700—900°. Die Dichte der Gläser hängt nicht von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Feldspatpulver absorbieren Wasser, je feiner gepulvert, um so mehr. Die Grössenordnung der absorbierten Wassermenge ist gleich der bei Feldspaten analytisch gefundenen. Das Wasser ist nur bei 600—800° ganz zu entfernen.

Um kurz auf den Borax zurückzukommen, so wurde der Schmelzpunkt der Kristalle zu 747° gefunden, das Glas kann unter geeigneten Bedingungen zwischen 490° und dem Schmelzpunkt zur Kristallisation gebracht werden.

Das Glas beginnt ebenfalls bei 490—500° zu sintern. Das spezifische Gewicht des Glases wurde zu 2,37, das der Kristalle zu 2,28 gefunden.

Eine vortreffliche Arbeit, mustergültig für die physikalisch-chemische Bearbeitung mineralogischer und petrographischer Probleme.

D'Ans.

1074. Wallerant, F. — *„Sur l'isomorphisme et la loi de Mitscherlisch."* Ann. de Chim. et de Phys., 8. sér., t. VII, p. 90—115, **1906**.

Mitscherlisch a donné comme caractéristiques des corps isomorphes, la composition chimique analogue, la même forme cristalline, et la faculté de se mélanger dans leurs cristaux.

L'auteur analyse successivement ces divers caractères et leurs manifestations et arrive à conclure de cet examen de la question que, si, très fréquemment, les trois propriétés contenues dans la definition de Mitscherlisch se trouvent associées dans les mêmes corps, il n'en est pas moins vrai que l'on ne peut, d'une façon absolue de la présence de deux de ces propriétés, en conclure l'existence de la troisième: si, par exemple, les cristaux ont des formes cristallines très voisines et peuvent se mélanger pour cristalliser, il n'en résulte nullement que ces deux corps sont analogues au point de vue chimique, il n'en résulte même pas qu'ils aient la même fonction chimique. Si deux corps sont analogues au point de vue chimique et s'ils peuvent se mélanger pour cristalliser, il n'en résulte pas que leurs formes cristallines soient voisines. Enfin s'ils sont analogues au point de vue chimique, et s'ils ont des formes cristallines voisines, il n'en résulte pas qu'ils doivent forcèment se mélanger pour cristalliser.

On conçoit par cela même combien il doit être difficile de donner une bonne définition de l'isomorphisme, et en réalité, il n'est pas possible de donner une définition échappant à toute objection. Par la nature même du sujet, une définition, quelle qu'elle soit établira parmi les corps une distinction artificielle; à côté de corps rentrant dans la définition s'en trouveront d'autres n'y rentrant pas, et cependant très voisins des premiers par l'ensemble do leurs propriétés. En un mot, l'isomorphisme est l'expression d'une parenté très accentuée au point de vue chimique et au point de vue physique; or cette parenté a des degrés, elle est plus ou moins marquée, plus ou moins accentuée soit dans les caractères chimiques, soit dans les caractères physiques; si donc on veut faire une coupure en un point, si bien choisi soit-il, cette coupure entraînera toujours la séparation de corps, que l'on serait amené à rapprocher en se plaçant à un autre point de vue. La propriété d'isomorphisme, telle que la définit Mitscherlisch, éclaircie par la notion d'isodimorphisme, n'en présente pas moins le plus grand intérêt surtout si l'on en comprend la véritable portée, puisqu'elle paraît correspondre au degré le plus élevé. Cette définition doit donc être conservée; mais, avant de décider que deux corps satisfont aux conditions de cette définition, ils devront faire l'objet d'une étude approfondie; de ce que deux des conditions se trouvent réalisées, il n'en faut pas conclure, *ipso facto* que la troisième l'est également. Ces conclusions ont leur importance, non seulement au point de vue théorique, mais encore au point de vue pratique; pour purifier un corps on emploie fréquemment la méthode de cristallisations en admettant, le plus souvent a priori, que le corps à purifier ne se mélange pas pour cristalliser avec les autres corps contenus dans la dissolution. Or, il résulte de ce qui a été dit précédemment que ce point doit être l'objet d'un examen attentif, puisque deux corps n'ayant pas la même fonction chimique peuvent se mélanger dans le même édifice cristallin.

C. Marie.

1075. Wyrouboff, G. et **Verneuil**, A. — *„Recherches sur la chimie des terres rares.“* Ann. de Chim. et de Phys.; 8. sér., t. VI, p. 441—508, 1905.

Dans ce long mémoire, résumé lui même des travaux antérieurs des auteurs sur cette question, on trouvera particulièrement l'exposé de considérations générales sur les oxydes métalliques et leurs divers états de polymérisations et sur les sels basiques et complexes. Ces derniers caractérisés par la disparition des réactions caractéristiques usuelles des atomes ou des groupes d'atomes constituants sont rapprochés des combinaisons organiques particulièrement des éthers alors que les sels au sens réels du mot doivent toujours être considérés comme hydratés; les corps anhydres ayant perdu une partie de leur eau ne sont plus des sels, mais de véritables éthers; ils ne reprennent leur caractère salin que lorsqu'ils peuvent au contact de l'eau, reprendre les hydroxydes nécessaires à leur constitution“.

L'hypothése des ions deviendrait alors inutile pour expliquer les propriétés des solutions. La solution saline pouvant contenir à la fois des molécules éthérifiées (anhydres) et saponifiées et d'autant plus de ces dernières que la quantité d'eau est plus considérable, les solutions étendues se distinguent non par le nombre, mais par le poids et le volume plus grands des molécules, ce qui, au point de vue de la pression osmotique doit produire le même résultat.

On trouvera ensuite (p. 465) un exposé critique de la question de l'atomicité des métaux de la cerite et de la gadolenite. Les arguments en faveur de la triatomicité tirés de la loi de Dulong et Petit, ou des mesures de conductibilités (Muthmann, Ber., t. 31, p. 1819) n'ont pas la valeur qu'on leur attribue pas plus d'ailleurs que ceux basés sur l'isomorphisme qui permettrait dans certains cas des conclusions contradictoires.

Seules les méthodes chimiques pouvent apporter quelque certitude dans ces questions d'atomicites et les faits cités pour les terres rares amènent à les classer comme dérivés d'atomes métalliques bivalents ce qui est la conception ancienne.

La suite du mémoire est plus complètement chimique et traite en particulier des propriétés remarquables de l'oxyde de thorium.

C. Marie.

1076. Demoussy, E. — *„Sur les propiétés acides de l'amidon.“* C. R., t. 142, p. 933—935, 1906.

L'amidon enlève aux solutions alcalines une partie de leur base ($NaOH$, NH_3, $Ca(OH)_2$); il enlève également une partie du métal aux carbonates alcalins et fixe nettement les métaux laurds comme le plomb ou le cuivre.

Ces résultats caractérisent l'amidon comme acide faible comparable à l'acide carbonique et le rapproche des autres hydrates de carbones; ils sont d'accord avec les résultats obtenus avec l'amidon soluble par la méthode des conductibilités électriques. (Chem. Soc., Janvier 1906.)

C. Marie.

Varia.

1077. Foerster, F. — *„Das neue Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.“* ZS. f. Elektrochemie, Bd. XII, p. 183—186, 1906. Rudolphi.

1078. Rebenstorff, H. — „*Eine Senkwage mit Centigrammspindel.*“ Chemik.-Ztg., p. 569, 1906.

Die älteren Senkwagen haben keine praktische Bedeutung wegen der Langwierigkeit der Abgleichung der Einstellung mit den kleinen Gewichten und z. T. der sehr geringen Tragfähigkeit wegen. Der neue Apparat sinkt, mit 31 g belastet, bis zum Anfang, mit 32 g bis zum Ende der Skale der aufschraubbaren Centigrammspindel ein; Centigramme der dazwischenliegenden Gewichte werden sofort abgelesen. Das sonst bei Aräometern nötige Drehen bis zur Erkennbarkeit der Ziffern fällt in sehr zeitsparender Weise dadurch fort, dass den Centigrammzehnern von 0 bis 4 und von 5 bis 9 Grundfarben auf der Papierskale gegeben sind, die in der deutschen Armee eine sehr bekannte Bedeutung haben (daneben sind Ziffern angebracht). Was dem Körper auf einer der beiden Schalen, in Luft oder in Wasser, an Gewicht bis zur Einstellung der Senkwage mit der Centigrammspindel fehlt, wird durch hinzugefügte, mit bequemem Haltestiel versehene Gewichtsstücke von 1, 2, 4, 8 und 16 g Schwere ergänzt, was ein höchstens fünfmaliges Zugreifen nötig macht. Der beigegebene Gewichtssatz enthält eine zweite Reihe Stücke (vernickelt) zum Auflegen auf die unter Wasser befindliche Schale.

Bei der Dichtebestimmung an festen Stoffen mittelst der schnell arbeitenden Senkwage fällt die Missgeschicke hervorrufende Befestigung an Drähten fort. Die Stoffe können beliebig zerkleinert und nach bequemer Befreiung von der die Poren erfüllenden Luft in einem Reagensgläschen mit Wasser durch Kochen oder Evakuieren nach Daumenschluss unter Wasser in das untere Schälchen gebracht werden, wodurch manche Fehler vermieden werden und es ausgeglichen wird, dass die Einzelwägung mittelst der Präzisionsbalkenwage ja erheblich genauer sein kann. Die Senkwage wird von Max Kohl in Chemnitz geliefert (D. G. M.). Autoreferat.

1079. Chella, S. — „*Über einen Apparat zur absoluten Messung des Koeffizienten der inneren Reibung der Gase.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 196—199, 1906.

Verf. beschreibt einen zur Messung des Koeffizienten der inneren Reibung von Gasen nach der Coulombschen Methode geeigneten Apparat, der die Einhaltung kleinster Dimensionen zulässt, ohne dass dadurch der erreichbare Genauigkeitsgrad ungünstig wird. Die Modifikation besteht darin, dass an die Stelle der Coulombschen Scheibe ein Hohlzylinder gesetzt wird, der zwischen zwei dünnen, mit ihm konaxialen und sehr nahen Zylindern schwingt. Die zur Berechnung der Reibungskoeffizienten erforderlichen Ausdrücke werden entwickelt. A. Becker.

1080. Edelmann, M. — „*Ein kleines Saitengalvanometer mit photographischem Registrierapparat.*“ Phys. ZS., Bd. 7, p. 115—122, 1906.

Das Saitengalvanometer, wie es im Jahre 1897 zum erstenmal von Ader angegeben worden ist, gestattet die Messung schwacher elektrischer Ströme durch die Beobachtung der seitlichen Ablenkung, welche ein von diesen Strömen durchflossener dünner Draht in einem starken permanenten Magnetfeld erfährt.

Um die Empfindlichkeit dieses Instruments, das sich vor anderen Galvanometern vorteilhaft durch seine äusserst kleine bewegte Masse und deshalb sehr schnelle Einstellung auszeichnet, zu erhöhen, hat Einth-

1903 den Stahlmagneten durch einen Elektromagneten ersetzt, eine Mikroskopablesung angebracht und an Stelle des Metalldrahts einen etwa zehnmal dünneren, versilberten Quarzfaden gebracht. Da der Apparat aber infolge seines grossen Gewichts von etwa 75 kg wenig handlich und auch zu kostspielig wurde, hat Verf. in letzter Zeit ein kleineres Modell angefertigt, das alle Vorzüge des grösseren beibehält, dessen Gewicht aber durch Wiedereinführung zweier starker Stahlmagnete auf 2,25 kg reduziert werden konnte. Es besitzt einen versilberten Quarzfaden von 6,5 cm Länge und etwa 0,003 mm Dicke und lässt sich daher bei Verwendung eines 128 fach vergrössernden Ablesemikroskops für einen Stromstärkebereich von 10^{-5} bis $8 \cdot 10^{-10}$ Amp. benutzen. Von besonderem Wert dürfte dasselbe in all den Fällen sein, wo rasche Einstellung notwendig ist, wie z. B. bei der Messung sehr kurz dauernder Stromstösse, wie von Mikrophonströmen, schwachen Induktionsströmen u. a. m. An die Stelle der direkten okularen Beobachtung tritt in diesen Fällenn eine photographische Registrierung mit Hilfe einer mit bekannter Geschwindigkeit rotierenden Trommel, auf welcher eine geeignete Negativpapierrolle aufgelegt ist. Die vom Verf. mit dieser Anordnung erhaltenen Stromkurven zeichnen sich durch vorzügliche Feinheit aus. A. Becker.

1081. Voege, W. — „*Ein neues Messgerät für schwache Wechselströme.*“ Elektrotechn. ZS., Bd. XXVII, p. 467—468, 1906.

Der neue auf der Wärmewirkung des Stromes beruhende Apparat zeichnet sich durch grosse Empfindlichkeit und sehr geringen Eigenverbrauch aus. Die Lötstelle eines aus Eisen und Konstantan bestehenden Thermoelementes ist mit einem kurzen Hitzdraht in einem Punkte metallisch verbunden. Die der Temperaturerhöhung der Lötstelle entsprechende E.M.K. des Thermoelementes wird an einem Gleichstrom-Messinstrument, Zeiger oder Spiegelgalvanometer, abgelesen und so die Stromstärke des Wechselstromes im Hitzdraht bestimmt. Die Massen der zu erwärmenden Teile sind so klein, dass die Einstellung des Zeigers fast augenblicklich erfolgt. Bei der Eichung mit Gleichstrom ist es nötig, den Strom zu kommutieren und aus den Ausschlägen das Mittel zu nehmen.

Die Empfindlichkeit des Apparates lässt sich wesentlich erhöhen, wenn man das Glasgefäss, in welchem das Drahtkreuz befestigt ist, evakuiert. Wird das Glasgefäss nach dem Evakuieren zugeschmolzen, so lässt sich dauernd die fünffache Empfindlichkeit erhalten. Mit Spiegelgalvanometern von der nötigen Empfindlichkeit lassen sich Stromstärken bis zu 1 Milli-Amp. herab messen. Da der Hitzdraht einen Widerstand von 4—5 Ohm hat, so beträgt der Eigenverbrauch bei der Messung von 1 Milli-Amp. etwa 5×10^{-5} Watt. Autoreferat.

1082. Benndorf, H. — „*Über ein mechanisch registrierendes Elektrometer für luftelektrische Messungen.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 98—101, 1906.

Das vom Verf. schon vor einigen Jahren angegebene selbst registrierende Elektrometer für luftelektrische Messungen hat mehrere durch die in der Praxis gewonnenen Erfahrungen veranlasste Änderungen erfahren, die hier mitgeteilt werden. Mit der Nadel eines Quadrantelektrometers ist starr ein 20 cm langer Zeiger aus Aluminiumdraht verbunden, der in gewissen Zeitintervallen durch einen automatisch funktionierenden Elektromagneten auf eine langsam sich abroilende Papierrolle aufgedrückt wird,

so dass ein dadurch hervorgerufener Abdruck die Stellung des Zeigers und damit diejenige der Elektrometernadel bezeichnet. Die aufeinanderfolgenden Marken geben so die allmähliche Spannungsänderung des Instruments an, wie sie beispielsweise durch die Elektrizitätszerstreuung in der Atmosphäre verursacht sein könnte. Ein weiterer automatischer Schalter sorgt für Neuaufladung des Zerstreuungskörpers und des Elektrometers.

A. Becker.

1083. Rebenstorff, H. — *„Stopfenpipette."* Chemik.-Ztg., p. 516, 1906.

Die untere Öffnung des zylindrischen Behälters ist durch einen langen Stielstopfen verschliessbar, dessen oben herausragendes Ende bewegt werden kann. Der weitere Behälter selbst hat oben eine seitliche Öffnung zum Hineinfliessen nach dem Einsenken. Man kann mit der Vorrichtung bequem Flüssigkeitsanteile ohne Saugen oder Kippen der Flaschen und Gläser herausheben und übereinander schwimmende Flüssigkeitsschichten trennen. Die Pipette wird von Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin geliefert (D. G. M.).

Autoreferat.

Bücherbesprechungen.

1084. Moureu, Ch., Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris. — *„Notions fondamentales de Chimie organique."* Deuxième Edition, revue et augmentée. 1 vol. de 320 p. Gauthier-Villars, Editeur, Paris, 1906.

A côté des traités destinés a donner une instruction chimique aussi complète que possible, et qui donnent par suite avec détails non seulement les théories générales mais les applications particulières, il était nécessaire de posséder un ouvrage suffisamment documenté qui donne une impression parfaitement nette des doctrines de la Chimie organique.

Le livre de M. Moureu répond aussi parfaitement que possible à ce besoin; sa seconde édition ne peut par suite que rencontrer les mêmes sympathies que la première.

Le lecteur y trouvera rangées dans un ordre méthodique toutes les fonctions importantes, les méthodes générales de synthèses, les propriétés caractéristiques, et l'indication des parties qui réclament plus particulièrement des recherches; il y trouvera de plus de nombreuses et suggestives remarques qui montrent combien l'auteur est préoccupé des questions générales et des relations si intéressantes et encore si mystérieuses que nous constatons entre les constitutions que nous attribuons aux corps et leur propriétés physiques.

Ces remarques et ces indications ne peuvent que développer le goût de la recherche et l'esprit scientifique chez le lecteur; elles donnent au livre une valeur éducative toute particulière.

C. Marie.

1085. *„Premier congrès international pour l'étude de la radiologie et de l'ionisation tenu à Liège du 12 au 14 Septembre 1905."* Comptes-rendus, 1 vol., in-8 de 570 p., avec fig. et planches. Prix 17,50 fr. H. Dunod et E. Pinat, Editeurs, Paris, 1906.

Le lecteur trouvera dans ce volume in extenso toutes les communications en langue française, anglaise et allemande qui ont été faites au Congrès. La collaboration des savants du monde entier fait de ces comptes rendus un véritable inventaire de l'état actuel de la radiologie, de l'ionisation et de leurs applications particulièrement au point de vue biologique et médical.

C. Marie.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 1. September 1906. No. 17.

Physik.

1086. Schaum, Karl. — *„Zur Definition der Radioaktivität.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 409—410, 1905.

Entgegnung auf eine Mitteilung von F. Soddy im Jahrb. d. Radioakt. usw., Bd. II, p. 1, 1905.

Marburg, Univ. Autoreferat.

1087. Meyer, S. und **v. Schweidler,** E. — *„Untersuchungen über radioaktive Substanzen. VI. Über Radium F (Polonium).“* Wiener Sitz.-Ber., Math.-Naturw. Kl., Bd. 114, Abt. IIa, p. 63—88, 1906.

Die Verf. teilen erneute Versuche mit, nach denen die Halbierungskonstante von Ra F (früher Ra E genannt), im Mittel den gleichen Wert von ca. 136 Tagen besitzt, wie die Halbierungskonstanten von Radiotellur und der α-strahlende Bestandteil des Radiobleis.

Auch zwei Poloniumpräparate, die in dickerer Schicht keine merkliche β-Strahlen aussandten, zeigen die gleiche Halbierungskonstante von 137 bzw. 140 Tagen. Es dürfte also unzweifelhaft sein, dass Ra F mit dem Curieschen Polonium identisch ist, der Wiedereinführung des Namens Polonium für Ra F dürfte nach Verff. nichts mehr im Wege stehen.

In einem Anhange versuchen die Verff. die bekannten radioaktiven Stoffe im periodischen System einzureihen. R. Kremann.

1088. Debierne, A. — *„Über einige Eigenschaften des Aktiniums.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 14—16, 1906.

Verf. macht einige Bemerkungen zu kürzlich erschienenen Arbeiten von Godlewski und Marckwald, und weist auf mehrere Resultate besonders der ersteren Arbeit hin, die er zum Teil in anderer Fassung schon früher erhalten habe. Es bezieht sich dies auf die Umwandlungsprodukte des Aktiniums und auf die Homogenität der β-Strahlung des Aktiniums, die Godlewski aus Beobachtungen über die Absorption dieser Strahlen erkannt hat, während der Verf. auf photographischem Wege zum gleichen Resultat gelangte. A. Becker.

1089. Becquerel, H. — *„Über einige Eigenschaften der von Radium oder von Körpern, die durch Radiumemanation aktiviert worden sind, ausgehenden α-Strahlen.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 177—180, 1906.

Verf. hat mehrfach Versuche über die magnetische Ablenkung der α-Strahlen des Radiums ausgeführt, die ihn zu der Ansicht führten, dass die Strahlen immer dieselbe Ablenkung zeigten, ob sie durch Luft oder durch dünne Aluminiumblättchen hindurchgegangen sind. Auf die gegenteiligen Resultate von Rutherford hin hat Verf. seine Untersuchungen einer Revision unterzogen, indem er erneut die auf photographischen Platten fixierten Bahnkurven der Strahlen im Magnetfeld studiert. Die neuen Ergebnisse bestätigen nun das Vorhandensein einer Verzögerung der α-Strahlen beim Durchgang durch Aluminium, wie solche von Rutherford beobachtet worden ist. Die älteren Angaben sind danach zu verwerfen.

A. Becker.

1090. Costanzo, G. und **Negro,** C. — *„Über die Radioaktivität des Schnees."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 350—353, 1906.

Untersuchungen über eine etwaige Radioaktivität des Schnees sind mehrfach in den letzten Jahren angestellt worden. So fand Allen 1903 eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit der Luft, wenn Schnee in ihr verdampft wurde. In Übereinstimmung damit bemerkte Righi, dass die Leitfähigkeit der Atmosphäre während eines Schneefalls auf etwa das Doppelte ansteigt. Nach den Beobachtungen von J. Kauffmann ist frisch gefallener Schnee radioaktiver als Regen; er verliert aber, wenn er auf Dächer fällt, seine Aktivität schon nach kurzer Zeit, während der auf den Erdboden gefallene Schnee seine Wirksamkeit länger zu bewahren scheint.

In vorliegender Arbeit wird die Leitfähigkeit von Luft im Elster-Geitelschen Apparat untersucht, wenn frisch gefallener oder älterer Schnee sich unter der Glocke befindet. Es zeigt sich aus den während des Winters 1905/06 in Bologna an mehreren Schneeproben ausgeführten Messungen, dass frisch gefallener Schnee sehr merklich radioaktiv ist, dass die Wirkung aber innerhalb einiger Stunden fast völlig verschwindet. Der auf den Erdboden fallende Schnee scheint, wie es schon von Kauffmann gefunden wurde, etwas länger radioaktiv zu bleiben als der auf Dächer gefallene Schnee. A. Becker.

1091. Bunzel, L. — *„Über die Okklusion der Radiumemanation durch feste Körper."* Wiener Sitz.-Ber., Math. Naturw. Kl., Bd. **114**, Abt. IIa, p. 21–31, 1906.

Die Untersuchungen des Verf. ergaben, dass nur dann zu erkennen ist, ob ein Körper Emanation okkludiert oder nicht, wenn er stark aktiviert wurde. Im gegenteiligen Falle sind nämlich die Abfallskurven der Emanation von denen der Restaktivität nur schwer zu unterscheiden.

Schwache Okklusion ist sehr schwer zu erkennen.

Starke Okklusion zeigt sich dadurch an, dass die Abfallskurve schon nach wenig Stunden vom gesetzmässigen Gang in eine mehr horizontale Richtung übergeht. Holzkohle hat in ausserordentlichem Masse die Fähigkeit, Emanation zu absorbieren, was im Einklang steht mit der besonderen Absorptionsfähigkeit dieses Stoffes Gasen gegenüber. R. Kremann.

1092. Tarchanoff, J. und **Moldenhauer,** T. — *„Sur la radioactivité induite et naturelle des plantes et sur son rôle probable dans la croissance des plantes."* Bull. Internat. de l'Acad. de Cracovie, p. 728—734, 1906.

Setzt man die feuchten Samenkörner der Getreidearten eine halbe Stunde einem mit Radiumemanation beladenen Luftstrom aus, so werden sie selbst radioaktiv. Die induzierte Radioaktivität hält sich mehrere Tage. Die jungen Pflanzen zeigen dagegen in ihren einzelnen Teilen ein verschiedenes Verhalten, die Wurzelenden werden stark aktiv, während die Stengel und die Blätter fast inaktiv bleiben.

Ähnliche Resultate werden mit voll entwickelten Pflanzen erhalten, die Blumen und Blätter fast inaktiv, die Stengel wenig und die Wurzeln stark aktiv. Aus diesem konstanten Teilungsverhältnis schliessen die Verff., dass schon das Samenkorn eine Substanz enthält, die leicht radioaktiv wird. Diese Resultate wurden durch das Studium der eigenen Radioaktivität der Pflanzen bestätigt.

Die Samenkörner der Getreidearten sind nur schwach selbst aktiv. Entfernt man aber die äussere Hülle, so zeigen die zarten durchsichtigen Häutchen stark Aktivität; sie wirken auf das Elektroskop und die photo-

graphische Platte. Bei der Entwickelung des Samenkorns verteilt sich die natürliche Radioaktivität auf die ganze Pflanze, bleibt aber hauptsächlich in den Wurzeln konzentriert und wandert nur wenig nach den Blättern und Blüten. Es handelt sich jedoch bei der Verbreitung der Aktivität nicht um einen Lebensvorgang, denn die Häutchen von Stroh, also toter Materie, und auf 100° erhitzte Wurzeln zeigen die Aktivität, letztere erst nach einiger Zeit, wo die anfänglich durch das Erhitzen geschwächte Aktivität wieder erreicht wird. Die von den Pflanzen ausgesandten Strahlen gehen durch Aluminiumblättchen, werden aber durch Blei absorbiert.

Auch auf andere Körper üben die radioaktiven Teile eine induzierende Wirkung aus. So wird z. B. Zigarettenpapier in Berührung mit aktiven Wurzeln radioaktiv.

Die Verff. schliessen, dass in der Pflanzenwelt eine grosse Quelle der Radioaktivität besteht. Ob diese im Leben der Pflanzen und ihrer Entwickelung eine Rolle spielt, ist noch nicht sicher, jedoch nach günstigen Versuchen von Prof. Poehl in Tsarskoïe Zelo bei Petersburg, der auf einem radioaktiven Boden sehr reiche Kulturen von in der Medizin verwandten Pflanzen erhielt, nicht unmöglich. Die Analyse dieser Pflanzen aus radioaktivem Boden zeigte, dass sie stärker aktiv waren als solche von weniger aktiven Böden.

H. Grossmann.

1093. Sabat, B. — *„Über den Einfluss der Radiumstrahlen auf das Leitvermögen der Elektrolyte.“* Bull. Intern. de l'Acad. de Cracovie, p. 62–79, 1906.

Während die Arbeiten von P. Curie (Compt. rend., **134**, p. 20, 1902), A. Becquerel (Compt. rend., **136**, p. 1173, 1903), A. Becker (Ann. Phys., 12, p. 124, 1903) und Henning (Ann. Phys., 1, p. 562, 1902) über den Einfluss der Radiumstrahlen auf das elektrische Leitvermögen der festen und flüssigen Isolatoren und der Radiumsalzlösungen es wahrscheinlich machten, dass die Becquerelstrahlen eine gewisse, wenn auch nicht sehr grosse Ionisationswirkung auf Elektrolyte ausüben, sprechen die Arbeiten von Kohlrausch und Henning (Verh. d. Dtsch. phys. Ges., 5, p. 144 u. 261, 1903 u. 1904) über das Leitvermögen der Radiumlösungen und die Leitfähigkeit des Wassers unter dem Einfluss von Radiumstrahlen gegen diese Ansicht.

Der Verf. hat nun auf Veranlassung von P. Curie das Leitvermögen

von 5, 10 und 20 % $NaCl$,
5, 10 und 20 % $CaCl_2$,
5, 10 und 20 % $BaCl_2$,
5, 10 und 20 % $MgSO_4$,
5, 10 und 20 % $ZnSO_4$,
5, 20 und 40 % K_2CO_3,
5, 10 und 20 % HCl und
2, 5 und 10 % $NaOH$-

Lösungen in Wasser bestimmt, während der Elektrolyt den Strahlen eines sehr aktiven Radiumpräparats (0,2 g reinstes Bromid) ausgesetzt wurden.

Die tabellarisch wiedergegebenen Resultate fasst Verf. wie folgt zusammen:

1. Unmittelbar darauf, nachdem der Elektrolyt der Radiumwirkung ausgesetzt war, d. h. in der Zeit, in welcher die Temperatur unter Einwirkung des Radiums noch nicht merklich zunehmen konnte, wurde keine Veränderung des Leitvermögens beobachtet.

2. Während der länger (von 1—15 Minuten) dauernden Versuche nahm das Leitvermögen allmählich zu, um einem konstanten Maximum zuzustreben. Verlauf und Grösse der Zunahme entsprachen ganz gut der Temperaturzunahme des Elektrolyten, welche durch die Anwesenheit des Radiums in seiner Nähe bewirkt wurde.
3. Unmittelbar darauf, nachdem der Elektrolyt der Radiumwirkung entzogen wurde, d. h. in der Zeit, in welcher noch eine merkliche Temperaturabnahme eintreten konnte, wurde keine Veränderung des Leitvermögens beobachtet.
4. Nachdem der Elektrolyt der Radiumwirkung entzogen war, kehrte das Leitvermögen allmählich mit dem Sinken der Temperatur auf den Normalpunkt, also auf seinen ursprünglichen Wert, zurück.

Es handelt sich also um eine reine Wärmewirkung, während eine merkliche Dissoziationswirkung bei Elektrolyten nicht beobachtet wird, ungleich dem Verhalten der Gase, welche stark ionisiert werden.

H. Grossmann.

1094. Gehrcke, E. — *„Hypothese über die Entstehung von Kanalstrahlen grosser Masse.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 181—182, 1906.

Aus mehreren über Kanalstrahlen von verschiedener Seite veröffentlichten Mitteilungen, insbesondere aus den Angaben von Stark und Hermann, dass im Spektrum der Kanalstrahlen neben den Linien von Wasserstoff und Stickstoff auch Metallinien auftreten, glaubt Verf. die Hypothese herleiten zu können, die vielfach beobachteten Kanalstrahlen grosser Masse seien als zerstäubte Partikelchen des Kathodenmetalls anzusehen, die, zuerst negativ geladen von der Kathode fortgeschleudert, infolge der Abspaltung negativer Elektronen unter dem Einfluss ultravioletten Lichtes schnell positive Ladung annehmen sollten. Verf. erklärt auf diese Weise die von Wien gefundene Tatsache, dass die in einem Geisslerrohr transportierte Kanalstrahlenmenge nach kurzer Zeit grösser ist als der gesamte Gasinhalt, dass bei hohem Vakuum die Kanalstrahlenbildung aufhört und ähnliche Phänomene. Ref. möchte bemerken, dass die meisten an Kanalstrahlen beobachteten Erscheinungen wohl ohne eine solche Annahme ebenso leicht verständlich gemacht werden können durch gewisse Voraussetzungen über die Natur der Gasträger und dass insbesondere neuerdings an das Verhalten der Kanalstrahlen erinnernde andere Erscheinungen bekannt geworden sind, wo die Annahme zerstäubter Metalle ganz unzutreffend wäre.

A. Becker.

1095. Dufour, H. — *„Die Leitfähigkeit der Luft in bewohnten Räumen.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 259—262, 1906.

Die Frage, ob Luft, in der sich längere Zeit Menschen aufgehalten haben, eine veränderte Leitfähigkeit zeigt, hat trotz mehrfacher Bearbeitung noch keine unwidersprochene Antwort gefunden. Während Ashworth fand, dass die Zerstreuung der mit einem Elektroskop gemessenen Ladung eines isolierten Metallkörpers in bewohnten und ungenügend gelüfteten Räumen merklich grösser ist als in reiner Luft, konnten Elster und Geitel kein besonderes Verhalten der direkt von den Lungen ausgeatmeten Luft beobachten, vorausgesetzt, dass die betreffende Person nicht häufig mit radioaktiven Substanzen in Berührung gekommen ist. Der Verf. hat zur Aufklärung der Widersprüche systematische Messungen während der letzten Jahre angestellt und gefunden, dass die Elektrizitätszerstreuung in der Luft eines von etwa 100 Personen besuchten Vorlesungsraums schon nach 2 Stunden in den meisten Fällen auf mehr als den doppelten Betrag an-

stieg und dass eine ganz ähnliche Erscheinung morgens in Schlafzimmern sich zeigen lässt. Eine Einwirkung der Atmungsprodukte der Lunge oder der Haut von Menschen auf die Elektrizitätszerstreuung scheint danach tatsächlich sichergestellt. A. Becker.

1096. Jorissen, W. P. und **Ringer,** W. — *„Über die Leitfähigkeit von Luft, welche sich in Berührung mit sich oxydierenden Substanzen befindet."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2090—2093, 1906.

Im Hinblick auf die Beobachtungen von Schenk, Mihr und Banthien teilen die Verf. mit, dass sie vor kurzem berichtet hatten, dass bei der langsamen Oxydation von Benzaldehyd, Triäthylphosphin und Terpentinöl nach Elster und Geitel keine messbaren Quantitäten von Gasionen auftreten. Ferner weisen die Verf. darauf hin, dass nach ihren Versuchen auch bei der Oxydation von Phosphor durch Sauerstoff, der mittelst Phosphorpentoxyd, Chlorkalzium oder konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde, eine Druckgrenze für die Oxydation existiert, wenngleich diese nicht so scharf gezogen werden kann wie in feuchtem Sauerstoff. R. Kremann.

1097. Przibram, K. — *„Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierter Luft."* Wiener Sitz.-Ber., Math.-Naturw. Kl., Bd. 114, Abt. IIa, p. 33—38, 1906.

Um die Kondensation von Wasserdampf auf den Ionen eines ionisierten Gases zu beobachten, liess Wilson (Phil. Trans. A., Bd. 189, p. 265, 1897) das mit Dampf gesättigte Gasvolum plötzlich expandieren, wodurch der Wasserdampf übersättigt wird. Bei genügend grosser Expansion schlägt sich dieser auf die vorhandenen Kondensationskerne in Form feiner Tröpfchen nieder. Bezeichnet man das Verhältnis der Volumina vor und nach der Expansion $\frac{v_2}{v_1}$, so tritt, wie Verf. in Übereinstimmung mit Wilson fand, bei $\frac{v_2}{v_1} < 1{,}25$ keine Kondensation ein, auch nicht, wenn das Gas ionisiert ist. Bei $\frac{v_2}{v_1} > 1{,}25$ und $\frac{v_2}{v_1} < 1{,}31$ schlägt sich Wasserdampf nur auf negativen Ionen nieder und erst bei $\frac{v_2}{v_1} > 1{,}31$ auch auf positive.

Hingegen fand der Verf. ein entgegengesetztes Verhalten bei den Dämpfen von Alkoholen, indem sich diese leichter auf positive Ionen niederschlagen und erst bei höheren Expansionen auf die negativen.

Aus diesem Umstand schliesst der Verf., dass man bei der Erklärung der Kondensation nicht ausschliesslich die physikalischen Eigenschaften (Beweglichkeiten) der Gasionen zu berücksichtigen hat. R. Kremann.

1098. Ehrenfest, P. und T. — *„Bemerkungen zur Theorie der Entropiezunahme in der ‚Statistischen Mechanik' von W. Gibbs."* Wiener Sitz.-Ber., Math.-Naturw. Kl., Bd. 114, Abt. IIa, p. 89—98, 1906.

Die Verf. versuchen nachzuweisen, dass das H-Theorem, wie es Gibbs im Kapitel XII seiner „Statistischen Mechanik" (W. Gibbs, Elem. Princ. in Statistical Mechanics, London, 1902; deutsch von Zermelo, Leipzig, 1905) entwickelt wird, und den Ausgangspunkt für die Gibbsche Theorie der irreversiblen Erscheinungen bildet, vorläufig unbewiesen sei, da der Beweis,

wie ihn Gibbs gibt, einen Fehler enthalte. Wegen der näheren Ausführungen muss auf das Original verwiesen werden. R. Kremann.

1099. Meslin, G. — *„Sur la mesure des constantes magnétiques."* Ann. de Chim. et de Phys., 8. sér., t. 7, p. 145—195, 1906.

Methodes employées.

1. Methode Curie et Chéneveau (Journal de Physique, 4. sér., t. II, p. 796).
2. Méthode de l'auteur: cette méthode est basèe sur l'association d'une balance de torsion et d'un électro-aimant; on trouvera la description detaillée de l'appareil (figures p. 163) et son étude, dans les pages 161 à 175.

I. Résultats (Coefficients d'aimantation spécifique des liquides organiques. Valeurs de—K . 10^6.

Iodure d'éthyle	0,475	Aldéhyde acétique ordinaire	0,774
Acide formique	0,485	Benzène	0,777
Bromure d'éthyle	0,537	Eau	0,79
Aldéhyde acétique pure	0,566	Toluène	0,800
Chloroforme	0,576	Xylène	0,812
Acide acétique	0,580	Cumène	0,813
Sulfure de Carbone	0,587	Térébène	0,813
Glycerine	0,644	Alcool éthylique	0,813
Acétone	0,645	„ butylique	0,815
Aldéhyde formique pure	0,676	„ isobutylique	0,834
Glycol	0,684	„ amylique	0,840
Aniline	0,708	„ caproïque	0,840
Phénol	0,712	Ether	0,840
Glycerine à 50 %	0,731	Amylène	0,840
Aldéhyde formique ordinaire	0,734	Pétrole	0,908
Alcool méthylique	0,744		

II. Susceptibilités magnétiques des liquides organiques. Valeurs de—k . 10^6 (D = densité).

Aldéhyde acétique pur	0,442	D=0,78	Xylène	0,706	D=0,87
Acétone	0,516	0,80	Cumène	0,707	0,87
Amylène	0,554	0,66	Térébène	0,707	0,87
Alcool méthylique	0,592	0,796	Pétrole	0,717	0,80
Acide formique	0,592	1,22	Aniline	0,730	1,03
Ether	0,605	0,72	Sulfure de carbone	0,742	1,264
Acide acétique	1,609	1,05	Aldéhyde formique pur	0,744	1,10
Aldéhyde acétique ordinaire	0,619	0,80	Phénol	0,753	1,06
Cinnamène	0,645	0,92	Glycol	0,766	1,12
Alcool éthylique	0,645	0,794	Bromure d'éthyle	0,786	1,464
„ butylique	0,668	0,82	Eau	0,79	1
„ isobutylique	0,683	0,82	Glycérine	0,812	1,26
„ amylique	0,688	0,82	Aldéhyde formique ordinaire	0,826	1,12
„ caproïque	0,700	0,833	Chloroforme	0,858	1,49
Benzène	0,692	0,89	Iodure d'éthyle	0,914	1,92
Toluène	0,696	0,87			

III. Sels cristallisés.

Coëfficients d'aimantation spécifique K 10_6
Susceptibilités magnétiques . . . k 10_6
Densités . . . . D.

	K 10^6	k 10^6	D
hlorure de fer cristallisé .	+102,5	+287	2,80
ıte de fer	+ 50,6	+ 95,3	1,88
de cobalt	+ 39,7	+ 76,3	1,92
de nickel	+ 18,7	+ 37,1	1,98
de cuivre	+ 7,28	+ 16,52	2,27
ɔcyanure de potassium . .	+ 9,11	+ 16,48	1,83
ıanganate de potassium . .	+ 1,98	+ 5,37	2,71
te de soude anhydre . . .	+ 0,36	+ 0,936	2,61
romate de potassium . . .	+ 0,134	+ 0,363	2,70
·bonate de soude	— 0,230	— 0,508	2,21
ate de soude	— 0,312	— 0,669	2,09
de potasse	— 0,320	— 0,699	2,24
rate de potasse	— 0,333	— 0,778	2,33
ate de potasse	— 0,391	— 0,839	2,145
ıte de potasse	— 0,420	— 1,09	2,6
ɔcyanure de potassium . .	— 0,435	— 0,831	1,91
onate de potasse	— 0,487	— 0,994	2,04
ıte de zinc	— 0,530	— 1,07	2,02
phate d'ammoniaque . . .	— 0,546	— 0,971	1,78
ate de soude	— 0,548	— 0,750	1,37
te de soude	— 0,592	— 1,02	1,72
sse	— 0,598	— 1,22	2,04
e borique	— 0,603	— 0,880	1,46
·ate neutre de potasse . .	— 0,609	— 1,20	1,97
ıte de magnésie	— 0,616	— 1,03	1,68
ıte de soude	— 0,643	— 0,938	1,46
uth	— 1,42	— 13,64	9,82

Pour tous les corps cristallisés les constantes ont été déterminées sur masse composée d'un très grand nombre de petits cristaux orientes ·utes les façons possibles de telle manière qu'on puisse considérer cette ıe comme isotrope et ayant un coëfficient d'aimantation indépendant de rection considerèe.

V. Coëfficients d'aimantation, susceptibilités magnétiques et densités de matières colerantes.

	Coëfficients d'aimantation	Susceptibilités magnétiques	Densités
·ysophénine . .	+ 11,1 · 10^{-6}	+ 28,6 · 10^{-6}	2,04
ıge de Bordeaux	+ 12,8 „	+ 23,4 „	1,76
·celline . . .	+ 8,3 „	+ 16 „	1,28
·ysoïdine . . .	+ 5,66 „	+ 9 „	1,59
ianthine . . .	+ 2,02 „	+ 2,75 „	1,36

V. Dissolutions.

Les expériences ont porté sur le sulfate de cuivre et le ferricyanure de potassium. Le coëfficient d'aimantation diminue avec la dilution: il tend vers une valeur limite et le phénomène peut s'interpréter en admettant une décomposition graduelle de la molécule en éléments moins magnétiques, cette ionisation étant complète à partir d'une certaine dilution.

Pour les mélanges d'alcool et d'eau on constate que le coëfficient d'aimantation spécifique n'est pas toujours intermédiaire entre ceux de l'alcool pur et de l'eau: il semble passer par un maximum pour l'alcool à 96° (mélange à point d'ébullition constant).

On trouvera en outre dans ce mémoire un grand nombre de données de même nature empruntées aux divers auteurs (Quincke, Curie, Becquerel etc.) qui se sont occupés de ces questions. C. Marie.

Stöchiometrie.

1100. Carrara, G. und Ferrari, G. — *„Sopra la grandezza delle molecole liquide di alcuni composti organici.“* (Über die Molekulargrösse einiger organischer Verbindungen im flüssigen Zustand.) Gazz. chim. ital., Bd. 36, I, p. 419—428. 1906.

Die Verff. bestimmten den Assoziationsfaktor **x** verschiedener Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen nach der Methode von Ramsay und Shields (ZS. f. physik. Chem., 12, p. 447, 1893).

Es wurden folgende Werte für x gefunden:

	t Grad	x	t Grad	x
CH_3OH Methylalkohol	16—46	3,330	78—132	2,892
C_4H_9OH Butylalkohol				
normal	22—30	2,978	50—60	1.61
sekundär	24—34	2.191	70—80	0.915
tertiär	26—36	1,934	63—70	0,978
$C_8H_{17}OH$ Caprylalkohol	35—40	1,564	80—86	0,817
$C_7H_{15}OH$ Heptylalkohol	22—32	1,588	80—85	0.953
$C_9H_{17}OH$ Norm. Petylalkoh.	21—35	1.051	72—76	0,719
$CH_3C{=}O$ (H) Acetaldehyd	7—11	1,46	18—21	0,88
$C_6H_{12}O_3$ Paraldehyd	20—30	0.910	59—68	0.85
CH_3NO_2 Nitromethan	20—31	0.935	54—59	0.809
C_4H_4S Thiophen	21—35	1.140	74—85	0.805
$(C_2H_5)_2S$ Äthylsulfid	16—31	1.034	79—84	0.824

Mit zunehmendem Molekulargewichte nimmt also die Komplexität in der Reihe der Alkohole ab, von den isomeren Butylalkoholen ist der normale am stärksten assoziiert. Ein Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution der verschiedenen Verbindungen und dem Assoziationsgrade scheint ebensowenig wie zwischen der letzten Grösse und der dissoziierenden Kraft zu bestehen. H. Grossmann.

1101. Olszewski, K. — *„Nouvelles recherches sur la liquéfaction de l'hélium.“* Ann. de Chim. et de Phys., 8 sér., t. VII, p. 139. 1906.

Malgré l'emploi de moyens plus puissants, l'hélium n'a pu être liquéfié encore. Des résultats obtenus on peut conclure que le point de liquéfaction est au-dessous de — 271 °. C. Marie.

1102. Baxter, G. P. — „*A Revision of the Atomic Weight of Bromine.*" Proc. Amer. Acad., 42, p. 201 &c., 1906.

New syntheses of silver bromide from weighed quantities of the purest silver were performed by dissolving the metal in nitric acid, precipitating silver bromide with an excess of ammonium bromide, and collecting the silver bromide upon a Gooch crucible.

Bromine was freed from chlorine by two distillations from a bromide in the case of Sample I, three distillations in the case of Sample II, and four in the case of Samples III, IV and V. In each distillation the bromide was made from a portion of the bromine from the previous distillation. Iodine was eliminated when the bromine was in the form of either hydrobromic acid or a soluble bromide by boiling the solutions several times with small quantities of free bromine. In the case of each sample the final product was slowly added to a slight excess of ammonia, and the excess of ammonia was eliminated by boiling.

As a check on the value obtained by synthesis of silver bromide the ratio of silver bromide to silver chloride was found by heating weighed quantities of pure silver bromide, contained in quartz crucibles, in a current of dry chlorine.

The Atomic Weight of Bromine.
Series I. Ag : AgBr.
Ag = 107,930.

Number of Analysis	Sample of Bromine	Weight of Silver in Vacuum grams	Weight of Silver Bromide in Vacuum grams	Atomic Weight of Bromine
1	II	4,71853	8,21363	79,946
2	II	5,01725	8,73393	79,952
3	II	5,96818	10,38932	79,953
4	II	5,62992	9,80039	79,951
5*	IV	8,13612	14,16334	79,954
6	IV	5,07238	8,82997	79,954
7	IV	4,80711	8,36827	79,956
8	V	4,27279	7,43776	79,947
9	V	5,86115	10,20299	79,953
10	V	7,91425	13,77736	79,958
11	V	6,40765	11,15468	79,959
12	V	6,38180	11,10930	79,952
13	V	6,23696	10,85722	79,953
14	I	9,18778	15,99392	79,953
15	I	8,01261	13,94826	79,953
16	I	10,48638	18,25452	79,953
17	III	8,59260	14,95797	79,954
18	III	8,97307	15,62022	79,953
			Average	79,953

Series II. AgBr : AgCl.
Cl = 35,473.

Number of Analysis	Sample of Bromine	Weight of Silver Bromide in Vacuum grams	Weight of Silver Chloride in Vacuum grams	Atomic Weight of Bromine
19	II	8,03979	6,13642	79,953
20	II	8,57738	6,54677	79,952
21	II	13,15698	10,04221	79,952
22	IV	12,71403	9,70413	79,952
23	IV	13,96784	10,66116	79,951
24	V	13,08168	9,98469	79,953
25	V	12,52604	9,56059	79,953
26	V	11,11984	8,48733	79,952
27	V	8,82272	6,73402	79,953
28	I	11,93192	9,10721	79,951
29	I	12,53547	9,56767	79,955
30	III	17,15021	13,09009	79,952
31	III	10,31852	7,87572	79,952

Average 79,952
Average of Series I and II 79,953

Author.

1103. Moissan, H. — „*Sur les points de fusion et d'ébullition des fluorures de phosphore, de silicium et de bore.*" Ann. d. Chim. et d. Phys., 8. sér., t. VII, p. 84—90, 1906.

Les mesures de température ont été effectuées à la pince thermoélectrique (couple fer-constantan).

	Points de fusion	Points d'ébullition
PF_3	— 160°	— 95°
PF_5	— 82°	— 75
PF_3O	— 68°	— 40
BF_3	— 127°	— 101
SiF_4	— 77°	— 65° (sous 181$^{cms.}$ de Hg)

Pour SiF_4 son point critique est à — 1,5° et la pression critique correspondante 50 atmosphères.

C. Marie.

1104. Lewis, Gilbert N. — „*An Elementary Proof of the Relation between the Vapor Pressures and the Composition of a Binary Mixture.*" Journ. Amer. Chem. Soc., 28, p. 569—572, 1906.

A simple but rigorous proof of the important equation of Duhem,

$$N\frac{dp}{p} + N'\frac{dp'}{p'} = 0.$$

Author.

1105. Robertson, P. W. — „*Studies on Comparative Cryoscopy. Part IV. The Hydrocarbons and their Halogen Derivatives in Phenol Solution.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 567—570, 1906.

The following table gives values for the molecular depression of freezing-point for a fall of 1° (Δ_1), and for the „rate" of association (A) (cf. Trans. Chem. Soc., 83, p. 1425, 1903; 85, p. 1617, 1904; 87, p. 1574, 1905; This Review, II, p. 521, III, p. 269) in the case of a number of hydrocarbons and their halogen derivatives.

Compound	Δ_1	A	Compound	Δ_1	A
Benzene	68	12	Triphenylmethane	66	21
Chlorobenzene	71	11	Naphthalene	68	13
Toluene	68,5	14	Dibromonaphthalene	68	15
Benzylchloride	72	14	Acenaphthene	70,5	13
Ethylbenzene	70	14	Retene	69	23
m-Xylene	68	17	Carbon tetrachloride	71	24
Pseudocumene	73	17	Bromoform	72	6
Mesitylene	66	18	Ethylene dibromide	69	7
Cymene	71	22	Caprylene	67	25
Diphenyl	67,5	8	Hexane	64	42

Generally speaking, constitution has but little effect upon the value of A, and the same is true of the introduction of halogen atoms into the molecule.

The behaviour of benzene is by no means abnormal among the hydrocarbons (cf. Bruni, Gazetta, 28, I, p. 249, 1898).

Like the esters, studied earlier, the hydrocarbons tend to become normal in solutions of substituted phenols. E. W. Lewis.

1106. Moureu, C. — „*Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique.*" Ann. de Chim. et de Phys., 8. série, t. VII, p. 536—563, 1906, et Bull. Soc. Chim., t. 35, p. 35—40, 1906.

L'auteur a mesuré les réfractions moléculaires d'un grand nombre de combinaisons acétoniques et déterminé d'une part au moyen des valeurs de Conrady et Brühl la réfraction moléculaire C et de l'autre expérimentalement la valeur réelle de cette réfraction M.

La valeur C est toujours plus petite que M.

La différence M—C représentait l'influence des liaisonsa cétyléniques.

En déterminant d'autre part la valeur de l'incrément de réfraction pour la liaison éthylenique pour les deux carbures les plus simples étudiés, l'œnanthylidène CH_3-$(CH_2)_4$-C≡CH et le caprylidène CH_3-$(CH_2)_5$-C≡CH et en prénant la moyenne on obtient la valeur de cet increment I≡.

Si on compare à cet incrément la valeur M—C représentant l'influence de la liaison acétylénique, on obtient l'exaltation EM de la réfraction moléculaire.

Les mesures ont été faites se par rapport aux raies D du sodium α et γ de l'hydrogène; on en trouvera les résultats dans le tableau ci joint dans les colonner marquées EM_α, EM_D, EM_γ.

Dans la colonne ED_{sp} on trouvera l'exaltation de dispersion moléculaire M_γ-M_α calculèe par un procédé analogue.

	EM_{α}	EM_{D}	EM_{γ}	$ED_{\gamma-\alpha}$
Œnanthylidène $CH_3\text{-}(NC_2)_5\text{-}C\equiv CH$ (Réfr. et disp. adoptées comme normales)	0	0	0	0
Caprylidène $(CH_3\text{-}CH_2)_5\text{-}C\equiv CH$ . . (Réfr. et disp. adoptées comme normales)	0	0	0	0
Phénylacétylène $C_6H_5\text{-}C\equiv CH$	0,933	1,046	2,867	1,934
— — (solution benzénique)	„	1,181	„	„
— — (solution acétonique)	1,789	1,923	2,979	1,19
Butylène-phénylacétylène $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}C(CH_3) = CH\text{-}CH_3$	4,118	4,269	6,242	2,124
Diphényldiacétylène $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv C\text{-}C_6H_6$ (sol. benzénique)	10,002	12,856	„	„
Chloral-œnanthylidène $CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}C\equiv C\text{-}CHOH\text{-}CCl_3$	0,033	0,021	−0,082	−0,115
Chloral-phénylacétylène $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CHOH\text{-}CCl_3$ . .	2,909	3,003	4,181	1,272
Acétaldéhyde-phénylacétylène $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CHOH\text{-}CH_3$	1,839	1,946	3,234	1,395
Propionaldéhyde-phénylacétylène $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CHOH\text{-}C_2H_5$	2,099	2,197	3,541	1,442
Benzaldéhyde-phénylacétylène $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CHOH\text{-}C_6H_5$	„	2,193	„	„
Aldéhyde phénylpropiolique $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CHO$	3,273	3.535	5,245	1,972
Acétal amylpropiolique $CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}C\equiv C\text{-}CH(OC_2H_5)_2$	0,448	0,334	0,532	0,084
— hexylpropiolique $CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}C\equiv C\text{-}CH(OC_2H_5)_2$	0.396	0,321	0,486	0,090
— phénylpropiolique $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CH(OC_2H_5)_2$ . .	2,420	2,476	3,704	1,284
Diacétal $(OC_2H_5)_2CH\text{-}C\equiv C\text{-}CH(OC_2H_5)_2$	0,457	0,486	0,784	0,327
Acide amylpropiolique $CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2H$ . . .	1,382	1,350	1,554	0,172
— hexylpropiolique $CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2H$ . .	1,327	1,281	1,614	0,287
— phénylpropiolique $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2H$ (sol. dans phényl. propiol. d'éthyl.)	2,837	2,973	„	„
— — $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2H$ (sol. alcoolique)	3,585	4,677	„	„
— — $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2H$ (sol. acétonique)	4,998	5,196	„	„
— orthonitrophénylpropiolique (sol. alcoolique)	„	3,863	„	„
Amylpropiolate de méthyle $CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2CH_3$	0,941	0,897	1,163	0,221
— d'éthyle $CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2C_2H_5$	1,119	1,051	1,389	0,270
Hexylpropiolate de méthyle $CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2CH_3$	1,024	0,925	1,247	0,223
— d'éthyle $CH_3(CH_2)_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2C_2H_5$.	1,050	0,943	1,255	0,204
Phénylpropiolate de méthyle $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2CH_3$.	3,130	3,219	5,035	1,905
— d'éthyle $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CO_2C_2H_5$ . . .	3,108	3,219	5,054	1,946
Nitrile amylpropiolique $CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv N$ . .	1,687	1,666	1,969	0,282
— hexylpropiolique $CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv N$.	1,710	1,690	1,969	0,259
— phénylpropiolique $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv N$	3,953	4,125	5,625	1.672
Amide hexylpropiolique $CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}C\equiv C\text{-}CONH_2$ (solution acétonique)	1,177	1,623	„	„
Amide phénylpropriolique $C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}CONH_2$ (sol. acétonique)	3,799	4,249	„	„

Les résultats obtenus permettent les observations suivantes:

1. L'exaltation de la réfraction moléculaire croît à mesure que les radicaux entrant dans les molécules sont plus électronégatifs. Considérons, par exemple, quelques dérivés de l'œnanthylidène, l'acétal amylpropiolique, l'acide, l'éther méthylique et le nitrile correspondants, et comparons leurs exaltations par rapport à la raie D. Relativement faible et égale à 0,334 dans l'acétal, elle est de 0.897 dans l'éther méthylique, de 1,35 dans l'acide et de 1,666 dans le nitrile. Nous trouverions les mêmes relations en comparant les exaltations par rapport aux autres raies.
2. Le phénylacétylène et tous ses dérivés présentent, par rapport aux diverses raies, des exaltations de la réfraction moléculaire notablement supérieures à celles des composés correspondants de la série grasse. L'exaltation du nitrile phénylpropiolique par rapport à la raie, α, par exemple, égale à 3,953, excède de 2,266 unités celle du nitrile amylpropiolique.
3. La contiguité immédiate des groupements négatifs à la liaison acétylénique paraît être la condition de leur influence sur l'exaltation de la réfraction moléculaire. Ainsi le noyau aromatique uni au groupe CHOH se comporte comme un résidu gras dans le benzaldéhyde-phénylacétylène C_6H_5-C≡C-CHOH-C_6H_5; l'exaltation par rapport à la raie D, en effet, égale à 2,193, est voisine de celle du propionaldéhyde-phénylacétylène C_6H_5-C≡C-CHOH-C_2H_5, égale à 2,197, et peu éloignée de celle de l'acétaldéhyde-phénylacétylène C_6H_5-C≡C-CHOH-CH_3, égale 1,946.
4. Le voisinage immédiat de deux liaisons acétyléniques exalte la réfraction moléculaire beaucoup plus que le voisinage des groupements les plus électronégatifs; l'énorme exaltation du diphényldiacétylène, qui est égale à 12,856 dans le cas de la raie D, ne laisse à ce sujet aucun doute.

   Le cas du butylène-phénylacétylène montre également que le voisinage d'une liaison éthylénique et d'une liaison acétylénique exalte considérablement la réfraction moléculaire.
5. Les exaltations de la dispersion moléculaire, relativement peu élevées pour les corps acycliques, sont au contraire très marquées chez les composés aromatiques, où elles arrivent à dépasser 2 unités (cas du butylène-phénylacétylène).

On remarquera de plus que si différents auteurs ont déjà signalé des exaltations de dispersion moléculaire et de réfraction moléculaire (Bruhl, J. f. Prakt. Ch., t. I, 1894; A. Haller et P. Th. Muller, C. R., t. 128, p. 130, et 1370, 1899, et t. 138, p. 440, 1904; P. Th. Muller et Bauer, J. d. Chim. Phys., t. I, 1903 et Bauer, Thèse, Nancy, 1904), il n'a pas été signalé d'exaltation aussi fortes que celles présentées par les combinaisons acétyléniques étudiées; de plus si en général la réfraction et la dispersion moléculaires sont des propriétés additiés, il parait ne par en être même dans la série acétylénique. C. Marie.

1107. Mc.Kenzie, A. and **Wren,** H. — „*Studies in Asymmetric Synthesis. V. Asymmetric Syntheses from l-Bornyl Pyruvate.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 688—696, 1906.

The authors record the asymmetric synthesis of l-lactic acid, starting with pyruvic acid, the l-bornyl ester of which, when reduced with alu-

minium amalgam, yields a mixture of unequal quantities of l-bornyl d-lactate and l-bornyl l-lactate, the latter preponderating.

On saponification, and removal of the l-borneol, the mixture of potassium salts obtained is dextro-rotatory, potassium l-lactate (d-rotatory) being in excess.

The effect of varying the hydrocarbon group in the substituted magnesium iodide used for the preparation of active glycollic acids from l-bornyl pyruvate, upon the optical activity of the resulting acid mixture, has been studied, and the results compared, on the one hand with the results of similar experiments with l-bornyl-benzoylformate (cf. Trans. Chem. Soc., 89, p. 365, 1906, This Review, III, p. 46) and on the other hand with the results obtained with the analogous l-menthyl esters.

General agreement with the results already described (loc. cit.) is shown.

E. W. Lewis.

1108. Cotton, A. et **Mouton,** H. — *„Aimants transparents. Propriétés optiques et magnétiques."* Société de Physique, Séance du 4 Mai 1906.

Dans cette communication, MM. Cotton et Mouton qui avaient déjà étudié la biréfringence magnétique (phénomène de Majorana) que présentent certaines solutions colloïdales d'hydroxyde de fer, s'occupent des phénomènes magnéto-optiques observés lorsque la lumière se propage parallèlement au champ.

Ils ont trouvé que le pouvoir rotatoire magnétique de l'hydroxyde ferrique dans certaines solutions colloïdales est très grand. Ce pouvoir rotatoire propre à la substance en suspension dans les liquides étudiés est négatif. Il n'obéit pas à la loi de Verdet. Il est accompagné de dichroïsme circulaire magnétique.

En ajoutant de la gélatine à un liquide colloïdal présentant cette propriété, et en laissant le mélange se prendre en gelée dans le champ magnétique, la polarisation rotatoire magnétique se trouve fixée et la substance retirée de l'électro aimant fait encore tourner le plan de polarisation de la lumière, le sens de la rotation s'intervertissant quand on retourne face pour face la cuve renfermant la gelée.

Ce phénomène s'explique par une aimantation permanente notable que gardent les particules en suspension dans le liquide. MM. Cotton et Mouton ont prouvé par des expériences directes l'existence de cette aimantation résiduelle et ont montré que le signe de cette aimantation était remarquablement constant. Leurs expériences, d'accord avec les résultats qu'a fourni l'étude de la biréfringence magnétique montrent en particulier que les particules ultramicroscopiques en suspension dans les colloïdes étudiés ne peuvent pas être considérées comme des particules sphériques et isotropes.

Anal. de l'aut.

Chemische Mechanik.

1109. Galeotti, G. — *„Gilt die Phasenregel auch für Kolloide?"* ZS. f. physik. Ch., Bd. 54, p. 727—730, 1906.

Die Arbeit richtet sich gegen eine Kritik Henris, der aus der Behauptung der Anwendbarkeit der Phasenregel auf kolloidale Lösungen einen Widerspruch der Resultate des Verfs. in seiner Arbeit „über die sogenannten Metallverbindungen der Eiweisskörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte" mit dieser Regel konstatiert. Verf. erklärt, lediglich die graphische Lösung des Problems im Auge gehabt zu haben. Die

Anwendbarkeit der Phasenregel habe er nicht in Betracht gezogen. Auch sei er der Ansicht, dass sie für kolloidale Lösungen keine Gültigkeit besitze.

Damit die Phasenregel anwendbar sei, müssen die inneren Eigenschaften jeder Phase von der gesamten Masse jeder Phase und von jedem anderen Einfluss unabhängig sein, welcher von der Gestalt, dem Oberflächenzustand und der elektrischen Ladung der Phase herrühren könnte. Gerade diese Forderung scheint für Kolloide nicht zuzutreffen. Es muss auch in Betracht gezogen werden, dass bei den Kolloiden partiell irreversible Reaktionen stattfinden.

Was schliesslich die Theorie des irreversibel adsorbierten Elektrolyten durch Kolloide anbetrifft, weist der Verf. im Gegensatz zu Henri nach, dass drei Fälle denkbar sind, in denen dieser Vorgang der Gleichgewichtsuntersuchung zugänglich ist. A. Geiger.

1110. Bevan, P. V. — *„A method of following the course of certain chemical actions and a period of induction in the action of excess of water on monochloracetic acid.“* Proc. of the Cambridge Phil. Soc., Bd. XII, p. 269—281, 1906.

Die Einwirkung des Wassers auf Monochloressigsäure, welche nach der Gleichung

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2OH \cdot COOH + HCl$$

verläuft, ist zuerst von Buchanan (Chem. Ber., Bd. 4, p. 340, 1871) studiert worden, der die beiden Säuren, welche aus der anfangs alleinigen Monochloressigsäure entstanden, titrimetrisch bestimmte. Der Verf. studiert den Verlauf durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei 90° im Thermostaten.

Verlief die Reaktion monomolekular, so musste sich, wenn x die Menge zersetzte $CH_2ClCOOH$, a ihre Anfangskonzentration und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion war, die Bezeichnung ergeben

$$x = a\,(1 - e^{-kt}).$$

Die Konstante

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

wurde in mehreren graphisch wiedergegebenen Versuchsreihen bestimmt, sie zeigte grössere Konstanz als die Werte, welche Buchanan erhielt.

In sehr verdünnter Lösung verläuft die Reaktion jedoch nicht so einfach, da sich wahrscheinlich intermediär ein instabiles Additionsprodukt von $CH_2ClCOOH$ und H_2O bildet, welches später in $CH_2OHCOOH$ und HCl zerfällt.

Auch auf die Inversion des Zuckers lässt sich die Methode der Bestimmung von Leitfähigkeitsänderungen anwenden.

Trinity College. H. Grossmann.

1111. Bray, W. — *„Einige Reaktionen des Chlordioxyds und der chlorigen Säure.“* ZS. f. anorg. Ch., Bd. 48, p. 217—250, 1906.

Der Verf. fasst seine Resultate wie folgt zusammen:

1. Die Zersetzung von ClO_2 unter verschiedenen Umständen und seine Reaktion mit OH' wurde untersucht und erörtert.
2. Es wurde gezeigt, dass das oft angenommene hydrolytische Gleichgewicht $2\,ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_3 + HClO_2$ nicht die vermutete Bedeutung besitzt.

3. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass die Reduktion der ClO_3H mit primärer Bildung der Chloritstufe erfolgt. Jedenfalls existiert bei kleiner Cl'-Konzentration das Gleichgewicht

$$2H^{\cdot} + ClO_3' + Cl' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2 Cl_2 + H_2O.$$

A. Geiger.

1112—1114. Bray, W. — *„Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. I, II, III, IV.“* Teil I und II: ZS. f. physik. Ch., Bd. 54, p. 463—497; Teil III: ibid., p. 569—608; Teil IV: ibid., p. 731 bis 749, 1906.

Teil I enthält eine kritische Betrachtung der Methodik zur Untersuchung von Zwischenreaktionen. Der Verf. ist der Ansicht, dass man während des Verlaufs einer Reaktion auf ein Zwischenprodukt schliessen kann:

1. wenn sich eine Zwischenstufe auf irgend eine Weise quantitativ isolieren lässt von der Eigenschaft, dass sie sich nicht aus dem Endprodukt bilden kann, wohl aber quantitav aus dem Ausgangsmaterial und die Fähigkeit besitzt, in das Endprodukt der Reaktion überzugehen.
2. Koppelung und Gabelung (die Erscheinung, dass bei einer Reaktion zweier Stoffe mehrere Derivate des einen als Endprodukt auftreten) lassen auf eine Zwischenstufe schliessen.
3. Kinetische Untersuchungen führen zur Annahme eines Zwischenproduktes, wenn die Ordnung zu hoch gefunden wird, das Endprodukt verzögernd auf die Reaktion wirkt, wenn sich bei Anwendung der van't Hoffschen Differentialgleichung Schwierigkeiten ergeben.
4. Es lässt sich endlich durch Vergleich der untersuchten mit ähnlichen Reaktionen ein nicht unbedingt bindender Analogieschluss ziehen.

Verf. hatte die Absicht, eine Reihe von Widersprüchen, die zwischen der chemischen Wirkung der Halogensauerstoffsäuren und ihrem Oxydationspotential bestehen, zu klären.

Teil II beschäftigt sich mit der primären Oxydation des Jodions. Es wird experimentell nachgewiesen, dass bei der Oxydation von Jodion in Jodkaliumlösung mittelst $KMnO_4$, HClO und Ozon dieses nicht direkt in Jodat übergeht. Jedoch lässt sich nicht entscheiden, welches die Zwischenreaktion ist. Die vom Verf. angestellten „Isolierungsversuche“ beweisen nur, dass ebenso gut wie die von Förster und Gyr angenommene intermediäre Jodatbildung die Annahme einer Hypojodatbildung berechtigt ist.

Ausführlich bespricht der Verf. die vorhandenen kinetischen Untersuchungen. Aus diesen geht hervor, dass bei Reaktionen des Jodions mit H_2O_2, $K_2S_2O_8$, H_3AsO_4, HJO_3, $HBrO_3$, $HClO_3$ und Chromsäure die primäre Oxydation des Jodions die zur Hypojodatstufe ist; Verhältnisse, wie sie auch für Chlor- und Bromion zu erwarten sind.

Schliesslich seien folgende Resultate hervorgehoben:

„Das normale Oxydationspotential des Vorganges $JO_3' \rightarrow J$ ist höher als dasjenige des Vorganges $HJO \rightarrow J$.

Es wurde festgestellt, dass sich Jod in einer Natriumbikarbonatlösung mit Thiosulfat bestimmen lässt, wenn die Lösung genügend Jodion (etwa 0,1 molar) enthält und mit CO_2 gesättigt ist.“

Teil III. Zur Kenntnis des Chlordioxyds. Der Verf. fasst seine Resultate folgendermassen zusammen:

1. Das Molekulargewicht des ClO_2 in Lösungen von Wasser und CCl_4 entspricht der einfachen Formel.
2. Es wurde die Löslichkeit des Hydrats $ClO_2 + 8H_2O$ bestimmt, sein kryohydratischer Punkt und sein Umwandlungspunkt.
3. Es wurde eine Verbindung $ClO_2 + H_2O + CCl_4$ dargestellt.
4. Eine auffallende Ähnlichkeit der ClO_2 mit den Halogenen bzw. Cl_2 in chemischer und physikalischer Beziehung wurde festgestellt.
5. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei der Reduktion von ClO_2 zu Cl' eine primäre Chloritbildung stattfindet. Es gelang die Isolation einer Zwischenstufe bei den Reaktionen mit J', NO_2' und Zn. Auch die kinetische Untersuchung macht die primäre Chloritbildung wahrscheinlich.
6. Die analytischen Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Chlorsauerstoffderivate speziell des ClO_2 neben Cl_2, ClO_3' und Cl' wurden ausgearbeitet.

Teil IV. Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion. Es wurde die Reaktion zwischen Cherdioxyd und Jodion in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und durchweg als primärer Vorgang der dabei stattfindenden Oxydation zu Jod folgende momentan verlaufende Reaktion gefunden:

$$2ClO_2 + J' + H_2O = 2HClO_2 + JO'.$$

Es wurde gefunden, dass Jod in folgenden Reaktionen zu Jodat oxydiert wird:

$$ClO_2 + J + H_2O = HJO_3 + HCl$$
$$5HClO_2 + 4J + 2H_2O = 4HJO_3 + 5HCl.$$

Wahrscheinlich ist es, dass bei diesen Reaktionen nicht J sondern HJO die reagierende Substanz ist.

Es wurde ein Fall gefunden, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird, wenn die Konzentration eines der reagierenden Bestandteile vergrössert wird.

Es wurden analytische Methoden für die Bestimmung von Chlorit neben Jodat ausgearbeitet. A. Geiger.

1115. Taponier, E. — „*Action des bromures alcalins sur le carbonate de baryum.*“ Bull. soc. chim., 3. sér., t. 35, p. 280, 1906.

L'auteur étudie méthodiquement l'action décomposante du sel sur le carbonate alcalino-terreux. Les résultats sont ensuite réunis en tableaux et des courbes donnent la relation entre la quantité de carbonate décomposé et la concentration en bromure.

D'autres déterminations donnent l'influence du temps. Le mémoire ne contient aucune conclusion générale: il ne donne que la constatation expérimentale suivante: „si en compare ces résultats à ceux obtenus avec les chlorures (Bull. soc. chim., 5 Janvier 1905) on constate que pour ceux ci l'action décroit du sel d'ammonium au sel de sodium en passant par celui de potassium, alors que pour les bromures l'action décroit du sel d'ammonium au sel de potassium en passant par celui de sodium“. C. Marie.

1116. Bruni, G. und **Contardi**, A. — „*Sulle reazioni di doppia decomposizione fra alcooli ed eteri composti.*“ (Über die Reaktionen doppelter Umsetzung zwischen Alkoholen und zusammengesetzten Äthern.) Accad. dei Lincei Rend. [5], Bd. 15, p. 637—644, 1906.

Alkohole und Äther setzen sich miteinander nach der umkehrbaren Gleichung

$$R_1A + R_2OH \rightleftarrows R_1OH + R_2A,$$

wo A einen Säurerest und R_1 und R_2 Alkylreste bedeuten. Untersuchungen über diese Gleichgewichte liegen von Friedel und Crafts (Ann., Bd. 133, p. 208, 1864), Bertoni (Gazz. chim. ital., Bd. 12, p. 435, 1882; Bd. 14, p. 23, 1884), Purdie (Journ. chem. Soc., Bd. 51, p. 627, 1887), Peters (Ann., Bd. 257, p. 333, 1890), Cohn (Monatsh. f. Chem., Bd. 21, p. 200, 1900), Gattermann und Rietschke (Chem. Ber., Bd. 23, p. 1738, 1890) und Errera (Rend. Soc. chim., Roma, Bd. 3, p. 52, 1905) vor.

Die Verff. benutzen zur Bestimmung des Gleichgewichts eine optische Methode und studierten die Reaktion zwischen Menthol ($[\alpha]_D = -49,3$ in 20 % alkoholischer Lösung) und inaktiven Estern. Es entstehen dann Mentholester von erheblich grösserem Drehungsvermögen und man kann den Fortschritt der Umsetzung an der beobachteten Drehungssteigerung quantitativ verfolgen. Äthylazetat und -benzoat reagierten auch bei 100° nicht, während Diäthyloxalat und -malonat sich langsam umsetzten. Dagegen tritt die Umsetzung mit dem Azetessigester schneller ein und das Gleichgewicht stellt sich nach dem Erhitzen auf 100° so ein, dass 100 Teile Menthol in das Mentholderivat des Azetessigesters übergeführt werden. Eine Konstante entsprechend einer bimolekularen Reaktion liess sich bisher aus unbekannten Gründen aus den Resultaten nicht berechnen.

Die vorliegenden orientierenden Untersuchungen sollen demnächst erweitert werden. H. Grossmann.

1117. Wohl, A. — *„Über Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung organischer Chlorverbindungen."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1951—1954, 1906.

Die organischen Chloride haben für die Synthese den Vorteil, leicht und billig zugänglich zu sein, hingegen den Nachteil, weniger reaktionsfähig zu sein, als die analogen Jodverbindungen. Man muss deshalb zu höheren Temperaturen und längerer Reaktionsdauer Zuflucht nehmen, was jedoch oft zu sekundären, für die Ausbeute an gewünschtem Körper störenden Nebenreaktionen führt. Der Verf. konnte nun zeigen, dass die Chlorverbindungen durch Zugabe von Alkalijodid reaktionsfähiger werden, also gestatten, bei tieferer Temperatur und kürzerer Reaktionsdauer zu arbeiten. Es wirkt das Alkalijodid als typischer Zwischenreaktionskatalysator, indem es zunächst organische Jodverbindung bildet, welche ihrerseits rascher reagiert, als die Chlorverbindung. R. Kremann

1118. Plotnikow, J. — *„Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen."* ZS. f. physik. Ch., Bd. 53, p. 605—632.

Diese Arbeit bedeutet den ersten Versuch eine Reaktion, die bei einer bedeutend unterhalb Zimmertemperatur liegenden Temperatur in wenigen Stunden zu Ende geht, messend zu verfolgen. Es wurde untersucht der Ordnungsgrad der Reaktion:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

bei — 78° und ihr Temperaturkoeffizient zwischen — 78° und — 98°. Der Reaktionsverlauf findet, wenn die beiden in Reaktion zu bringenden Substanzen in Petroläther gelöst sind unter Abscheidung festen Äthylenbromides und einer Volumabnahme statt, die merklich genug ist, um als Kriterium für den Verlauf der Reaktion zu dienen. Der Apparat zur Messung der

Geschwindigkeit der Reaktion, der eigens zu diesem Zweck konstruiert wurde und für Messungen ähnlicher Art sehr geeignet zu sein scheint, ist so eingerichtet, dass die beiden Ausgangslösungen bis zum Momente, da die Reaktion durch Mischen mittelst einer elektromagnetischen Rührvorrichtung in Gang gebracht wird, voneinander getrennt sind. Das Reaktionsgefäss endet in eine horizontale Kapillare. Die Verschiebungen des Flüssigkeitsmeniskus in dieser geben die Volumveränderungen in der Zeit und somit die Konzentrationsänderungen an. Um die unvermeidlichen Temperaturschwankungen zu korrigieren, war im Thermostat ein Gefäss angebracht, von demselben Volumen, wie das Reaktionsgefäss. Die Änderung des Volumens der in ihm enthaltenen Luft wurde gleichzeitig mit den Volumänderungen des Reaktionsgemisches abgelesen und dienten als ausreichende Korrektur. Der Thermostat selbst war ein grosses versilbertes Dewarsches Gefäss. Zur Erzeugung der Temperatur — 78° diente eine Mischung aus fester CO_2 und Alkohol; tiefere Temperaturen wurden erzeugt durch Abkühlung des Gefässes mittelst flüssiger Luft auf die gewünschte Temperatur und regulierbares Zutropfenlassen von flüssiger Luft aus einem für diesen Zweck konstruierten Tropftrichter.

Die Ordnung der Reaktion wurde durch messende Verfolgung der Konzentrationsänderung (Volumabnahme) in der Zeit und Berechnung mit Hilfe der bekannten Gleichungen für die Geschwindigkeit einer Reaktion, die für diesen Fall eine besonders bequeme Form erhielten, bestimmt. Wurde die Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung benutzt, so ergab die Konstante sowohl während des Verlaufs einer Reaktion, wie für die verschiedenen Messungen mit variierter Anfangskonzentration gut übereinstimmende Werte. Unabhängig von dieser Berechnungsart wurde die Reaktion als nach der zweiten Ordnung verlaufend noch mit Hilfe der van't Hoffschen Differentialformel bestimmt.

Der Temperaturkoeffizient pro 10° wurde aus einer grossen Reihe von Messungen, die zwischen — 80° und — 98° angestellt wurden zu: 6,2 bestimmt. Der rückwärts daraus berechnete Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei — 78° ergibt sich als $^1/_{10}$ des tatsächlich gefundenen, eine Tatsache, die sich der Verf. durch die verschiedene Darstellungsmethode des Äthylens für die beiden Versuchsreihen und einer vielleicht im ersteren Fall vorhandenen katalytisch wirkenden Verunreinigung erklärt. A. Geiger.

1119. Barendrecht, H. P. — *„Enzymwirkungen II."* ZS. f. physik. Ch., Bd. 54, p. 367—375.

Untersucht wurde die Spaltung von Milchzucker durch eine aus Reinkultur von Sacharomyces Kefir gewonnene sorgfältig zubereitete Kieselgurmilchzuckerhefe. Nur in bestimmten Gebieten der Anfangskonzentration sind einfache Beziehungen zwischen dem Betrag der Enzymwirkung und der Enzymmenge vorhanden. In diesen wurde gearbeitet. Es zeigte sich, dass der Gleichgewichtspunkt bei weit vorgeschrittener Umsetzung liegt und die Gleichung der Umsetzungsgeschwindigkeit lässt sich mit der von Verf. früher entwickelten Strahlungshypothese entwickeln. Auch die verzögernde Wirkung der Spaltungsprodukte lässt sich mit ihrer Hilfe vorhersagen. Fremde Hexosen verzögern die Reaktion viel stärker als die bei der Spaltung entstehenden. Zum Schluss wendet sich der Verf. gegen Henris Kritik und warnt vor allgemeinen Theorien der Enzymwirkung ohne Arbeitsgrundlagen. A. Geiger.

Elektrochemie.

1120. Lewis, Gilbert N. — *„The Potential of the Oxygen Electrode."* Journ. Amer. Chem. Soc., 28, p. 158—171, 1906.

The electromotive force of the oxygen-hydrogen cell has been frequently measured and the accepted value is about 1,10 Volts. A careful examination of the grounds for considering this value the true measure of the free energy of formation of water shows them to be inadequate. Probably on account of the inertness of oxygen, the reaction at the oxygen electrode is not a reversible one, or if reversible is not the simple change from oxygen to hydroxyl ion. In either case the true electromotive force of the oxygen-hydrogen cell would be higher than the above value.

An indirect determination of this quantity was therefore undertaken in the following way. It was shown in the preceding paper that at 25 ° silver and silver oxide are in equilibrium with oxygen at a pressure of 5×10^{-4} atmos. Hence a cell consisting of a silver electrode, a saturated solution of silver oxide and an oxygen electrode with the oxygen at a pressure of 5×10^{-4} atmos. must have zero electromotive force. From this it is easy to calculate the electromotive force of the cell, silver, saturated silver oxide, oxygen at atmospheric pressure, and thence that of the cell, silver, normal silver ion, normal hydroxyl ion, oxygen (1 atmos.), employing the known solubility of silver oxide. The potential Ag, $\overset{+}{Ag}\ \frac{n}{1}$ was redetermined, using a new kind of silver electrode which proves to be superior to those previously in use. From the potential thus obtained the potential O_2, $\overset{-}{OH}\ \frac{n}{1}$ is found to be $-0{,}674 + 0{,}00079\ (t - 25^0)$ when the normal electrode at 18 ° is taken as $-0{,}560$.

From this value, from the potential of the hydrogen electrode, and from Kohlrausch's value for the electrolytic dissociation of pure water the electromotive force of the oxygen-hydrogen cell is calculated to be 1,217 Volts at 25 °, a value more than one tenth of a volt higher than any value obtained by direct measurement. Author.

1121. Lewis, Gilbert N. and **Jackson,** Richard F. — *„Galvanic Polarization on a Mercury Cathode."* Proc. Amer. Acad., 41, p. 399—415, 1906.

In order to study the mechanism of one of the simplest types of heterogeneous reaction the authors investigated the electrolytic deposition of hydrogen. The anode was a large hydrogen electrode, the cathode was of mercury, the electrolyte was normal sulphuric acid. Care was taken to avoid all impurities, and a stream of hydrogen was passed through the cell continuously for several weeks before measurements were made. Thus all side-reactions were eliminated and the electrolytic process consisted merely in the solution of hydrogen at the anode and its deposition at the cathode.

Since the anode was unpolarizable under the conditions of the experiments, and the fall of potential through the electrolyte was negligible, the electromotive force necessary to send a given current through the cell was a direct measure of the polarization at the mercury cathode.

The current increased regularly with the electromotive force and it was shown, contrary to the conclusions of Caspari, that no electromotive force is too small to produce a current. The electromotive force (between

0,3 and 0,7 Volt) was shown to vary linearly with the logarithm of the current. The effect of temperature was measured and shown to be very small.

The polarization is doubtless due to the slowness of some part of the process by which hydrogen ion is converted into gaseous hydrogen, but it is shown that it cannot be due to the slowness of diffusion of hydrogen ion to the cathode, nor of gaseous hydrogen away from it, nor to any intermediate reaction occuring in a homogeneous phase, but that it very likely is due to the slow conversion of monatomic hydrogen to ordinary hydrogen just at the surface of the electrode, according to the equation $2\,H = H_2$. Hence the metals which have the greatest catalytic effect on this reaction are the ones upon which hydrogen is deposited with the least polarization.

During the course of the work several new and unexpected phenomena appeared. These can be explained only after further investigation.

Author (Lewis).

1122. Senter, George. — *„Electrolysis of dilute Solutions of Acids and Alkalis. Dissolving of Platinum at the Anode by a direct Current."* Proc. Faraday Soc., July 1906.*)

It is shown that when dilute solutions of sulphuric acid and of sodium hydroxide are submitted to electrolysis at a potential of — 1.4 to — 1,55 volts (the potential of the hydrogen electrode being taken as zero) and a current density of $1-2 \times 10^{-7}$ amperes per sq. cm. a substance, which rapidly sets free iodine from an acidified solution of potassium iodide, is formed in very small amount at the anode. The oxidizing agent is very stable, especially in alkaline solution and is not destroyed by boiling; that it is not hydrogen peroxide was proved by the titanic acid test. The amount produced is quite disproportionate to the quantity of electricity which has passed through the solution, and seems to depend upon the condition of the anode surface. The connection of this substance with the value of the anode potential is discussed.

In the course of the experiments with dilute acid, it was noticed that the electrolysed solutions gave a reddish-brown colour with potassium iodide indicating the presence of traces of dissolved platinum (Compare Tafel l. c.). Comparative experiments showed that after four or five days the whole anode solution only contained $^1/_{20}$ to $^1/_4$ milligrams of the metal — a quantity much less than the equivalent of the quantity of electricity transmitted.

The bearing of these results on Ruer's experiments and conclusions with regard to the solvent action of simultaneous alternating and direct currents on platinum anodes is considered. Author.

Photochemie einschl. Photographie.

1123. Szilárd, Béla. — *„Über die durch Licht bewirkte Zersetzung des in Chloroform gelösten Jodoforms."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. IV, p. 127—135, 1906.

Die photochemische Zersetzung des Jodoforms beruht auf Oxydation und unterbleibt völlig bei Abwesenheit von Sauerstoff. Nach 20tägiger

*) Compare Bornemann, ZS. f. anorg. Chem., 34, p. 1, 1903; Ruer, ZS. f. physik. Chem., 44, 81, p. 1903; Tafel, ZS. f. physik. Chem., 52, p. 349, 1905.

Insolation ist noch nicht die ganze Jodmenge in Freiheit gesetzt; beseitigt man jedoch das freiwerdende Jod durch Zusatz von metallischem Quecksilber, so ist die Zersetzung nach 4—6tägiger Belichtung fast völlig beendigt. Die durch Licht eingeleitete Zersetzung geht auch im Dunkeln weiter; wird eine unter Lichtabschluss hergestellte Lösung mit einer bereits insolierten versetzt, so erfolgt ebenfalls im Dunkeln Fortgang der Reaktion. Es entsteht also im Licht ein Katalysator. Der Reaktionsverlauf wurde titrimetrisch verfolgt; die Dynamik des Vorgangs liess sich jedoch wegen der Kompliziertheit des Zersetzungsprozesses, an dem auch das Chloroform teilnimmt, nicht in der üblichen Weise rechnerisch verfolgen; dagegen konnte der Verf. aus seinen Zahlen ein empirisches Gesetz für den Zusammenhang zwischen ausgeschiedener Jodmenge und Reaktionsdauer ableiten. K. Schaum.

1124. Jorissen, W. P. und **Ringer,** W. — *„Einfluss von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas (und auf gewöhnliches Knallgas).“* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2093—2098, 1906.

Die Verff. teilen erneute Versuche mit, nach denen Chlorknallgas unter den Einfluss von Radiumstrahlen kräftig reagiert. Hingegen konnten sie unter ihrer Versuchsanordnung keine Einwirkung auf gewöhnliches Knallgas konstatieren, im Gegensatz zu den jüngst von Bergen-Davis und Edwards gemachten Beobachtungen. Die Verff. erklären dies so, dass bei genannten Autoren das Radiumbromid direkt mit der Gasmischung in Berührung sich befand, was bei ihrer Versuchsanordnung nicht der Fall war. Die am stärksten ionisierend, also reaktionsbeschleunigend wirkenden α-Strahlen besitzen aber ein sehr geringes Durchdringungsvermögen und werden schon durch ein Blatt Schreibpapier vollends absorbiert.

Die Versuche werden fortgesetzt. R. Kremann.

1125. Kauffmann, H. — *„Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.“* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1959—1966, 1906.

Entgegen Hantzsch (Chem. Ber., Bd. 39, p. 1084, 1906) vertritt der Verf. die Ansicht, dass die sogenannte „Auxochromtheorie“, nach welcher die Einführung von Auxochromen in ein Chromogen den Zustand des empfindlichen Benzolringes in der Richtung verschiebt, in der der Ring sich an der Farbgebung kräftiger mitbeteiligen kann, in der Hauptsache zu Recht bestehe. Die Chinontheorie, die annimmt, dass die wahren Benzolderivate farblos sind, und erst durch Übergang in Stoffe von chinoider Konstitution Farbe erlangen, trifft nur in einzelnen Fällen zu. Es gibt aber auch stark gefärbte Körper, z. B. konstitutiv unveränderliche, echte aromatische Nitroderivate, die gefärbt sind, was nach der Chinontheorie nicht der Fall sein dürfte.

Die Frage, ob ein Körper gefärbt ist oder nicht, darf nicht durch Entscheidung mit blossem Auge beantwortet werden, sondern eventuell durch Absorption im ultravioletten Licht. Demnach sind alle Benzolderivate als gefärbt aufzufassen. R. Kremann.

1126. Aron, Hans und **Müller,** Franz. — *„Über die Lichtabsorption des Blutfarbstoffes (Untersuchungen mit dem Hüfnerschen Spektrophotometer).“* Arch. f. (Anat. u.) Physiol., 1906, III, p. 401, 1906.

Das Verhältnis der beiden Extinktionskoeffizienten ε und ε' (ε gemessen bei $\lambda = 569—557$ μ entsprechend der Mittelregion zwischen den beiden Absorptionsstreifen und ε' bei $\lambda = 546—534$ μ entsprechend der

dunkelsten Partie des im Grün gelegenen sog. β-Streifens im Spektrum des Oxyhämoglobins) soll nach Hüfner für frisches Blut konstant 1,578 betragen. Es werden in zahlreichen Messungen abweichende Werte gefunden, die einerseits oft viel tiefer liegen, anderseits soviel differieren, dass von einer Konstanz kaum noch gesprochen werden kann. Zersetzung gerade der Blutproben, welche abweichende Werte lieferten, scheint ausgeschlossen. Es wird der Einfluss untersucht, den verschieden starke Verdünnung des Blutes, Änderungen in der Konzentration der zur Hämolyse benutzten Sodalösung, den vielleicht ungenügende Sauerstoffsättigung auf die Lichtabsorption ausüben kann, aber hierin keine Erklärung gefunden.

Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass vielleicht eine wechselnde Beimischung eines anderen Farbstoffes (Methämoglobin) zum Oxyhämoglobin im frischen Blut anzunehmen ist.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Untersuchungen über die Beziehung der Lichtabsorption zum Eisengehalt des Blutfarbstoffes und eine grössere Zahl quantitativer Hämoglobinbestimmungen und ihre Methodik mitgeteilt.

Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochsch., Berlin.

Autoreferat (Aron).

1127. Vanino, L. — *„Über die Bologneser Leuchtsteine."* Journ. f. prakt. Chem. (2), 73, p. 446—448, 1906.

Phosphore wie Sidotscheblende, Kalziumsulfid senden nach verschiedenen Beobachtern Strahlen aus, welche im Dunkeln auf die photographische Platte wirken.

Der Verf. beobachtete, dass Schwärzung eintrat, wenn er CaS oder ZnS auf die Schichtseite einer mit schwarzem Papier eingehüllten photographischen Platte legte, wurde die Substanz jedoch in dichte Zelluloidkapseln eingehüllt, so blieb die Wirkung regelmässig aus. Da, wie mit einem radioaktiven Bleipräparat gezeigt wurde, β- und γ-Strahlen durch Zelluloid nicht wesentlich absorbiert wurden (es trat hier jedesmal Schwärzung ein), so erklärt sich die Wirkung der phosphoreszierenden Verbindungen derart, dass sie keine solche Strahlen aussenden, ihre Wirkung vielmehr auf reduzierenden Dämpfen von Schwefelwasserstoff beruht, welche das poröse Papier, nicht aber Zelluloid durchdringen.

Von einigen Beobachtungen, die Verf. mit J. Gans zusammen gemacht hat, ist zu erwähnen, dass auch bei Abwesenheit von Schwefel einen gelb leuchtenden Stein erhalten kann, indem sich durch Reduktion von Sulfat etwas Sulfid bildet, das bereits in geringen Mengen Phosphoreszenz hervorrufen kann. Man verwendet zweckmässig 20 Teile CaO, 2 Teile Stärke, 0,05 T. K_2SO_4, 0,05 T. Na_2SO_4 und Wismutnitratlösung (0,5 auf 100 Alkohol). Die Vermischung mit indifferenten Stoffen wie Ton oder Baryumsulfat vermindert die Leuchtintensität nicht merklich. Gegen Wasser sind Kalkphosphore empfindlich, während ätherische Suspensionen ihre Leuchtfähigkeit auch nach 4monatlichem Stehen behalten.

München, Chem. Inst. d. Univ. H. Grossmann.

1128. Lumière, A. und L. und **Seyewetz,** A. — *„Über die Veränderlichkeit der Diamidophenolentwickler und ihre Konservierung."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 371—375, 1905.

Die Veränderlichkeit der Diamidophenolentwickler beruht nicht auf der Oxydation des Sulfits, sondern auf derjenigen des Diamidophenols. Die Oxydationsgeschwindigkeit dieser Entwicklersubstanz ist um so grösser, je höher der Sulfitgehalt (also auch die Konzentration der Hydroxylionen, Ref.) der Lösung ist. K. Schaum.

1129. Lumière, A. und L. und **Seyewetz,** A. — *„Über die Zusammensetzung der im Dunkeln von selbst unlöslich gewordenen Bichromatgelatine."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. IV, p. 120—122, 1906.

Die im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur von selbst unlöslich gewordene Bichromatgelatine enthält eine sehr viel geringere Menge von Chromoxyd und zeigt sich weniger widerstandsfähig gegen siedendes Wasser. als die durch Belichtung unlöslich gemachte; sehr viel ähnlicher ist dieser dagegen das bei 120 ⁰ in Dunkeln von selbst unlöslich gewordene Präparat.

K. Schaum.

1130. Lumière, A. und L. und **Seyewetz,** A. — *„Über die Gerbung der Gelatine bei der Entwickelung, besonders mit Pyrogallol."* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. IV, p. 122—126, 1906.

Die Gerbung der Gelatine wird durch die Oxydationsprodukte der organischen Entwicklersubstanzen hervorgerufen; beispielsweise kann man durch Chinonlösung Gelatine ebenso unlöslich machen, wie durch Chromalaun bzw. Formaldehyd. Es ist ersichtlich, dass im allgemeinen die Gerbung an den am stärksten belichteten Stellen den höchsten Wert zeigen muss. Dass sie bei den gewöhnlichen Hervorrufungsverfahren nur bei der Anwendung von Pyrogallol in die Erscheinung tritt, ist vornehmlich auf die geringe Oxydationsgeschwindigkeit der anderen Entwickler zurückzuführen; bei sehr langer Einwirkungsdauer derselben unter Luftzutritt wird tatsächlich auch Gerbung erhalten, während sie bei Luftabschluss ausbleibt. Auch die Unbeständigkeit der Oxydationsprodukte in der alkalischen Sulfitlösung kommt in Betracht.

K. Schaum.

Chemie.

1131. Michael, A. — *„Zur Konstitution des ‚Kohlensuboxyd'."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1915—1916, 1906.

Der Verf. weist darauf hin, dass die von Diels und Wolf angenommene Struktur des Kohlensuboxyd nicht mit der Erfahrung in Einklang zu bringen sei, da sie symmetrische Abspaltung von Alkohol aus Malonsäureester voraussetzt.

Denn in allen bis jetzt bekannten Fällen verläuft eine solche Abspaltung, wenn sie zur Bildung von Ringderivaten führt, asymmetrisch. In Analogie damit ist der Zerfall des Malonsäureesters in folgender Weise zu deuten:

$$H_2C\begin{cases}COO \cdot C_2H_5\\COO \cdot C_2H_5\end{cases} \rightarrow \begin{matrix}C \cdot OC_2H_5\\HC\langle\rangle O\\CO\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C\\C\langle\rangle O\\CO\end{matrix}$$

Das sogenannte Kohlenstoffsuboxyd wäre demnach als Laktose der β-Hydroxypropinsäure aufzufassen.

R. Kremann.

1132. Smith, A. und **Holmes,** W. B. — *„Über den amorphen Schwefel. III. Über das Wesen des amorphen Schwefels und die Einflüsse fremder Körper auf die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels."* ZS. f. physik. Ch., Bd. 54, p. 257—292, 1906.

Da eine kurze Zusammenfassung des hier gegebenen umfassenden Tatsachenmaterials keine klare Vorstellung der vorliegenden Arbeit könnte, mag hier nur auf diese Arbeit hingewiesen werden.

A.

1133. Kuriloff, B. — *„Sur la théorie des ammoniacates.“* Ann. d. Chim. et de Phys., 8. sér., t. VII, p. 568—574, 1906.

Pour caractériser ces combinaisons très variées on suit en général des méthodes basées sur la loi des masses et sur la règle des phases.

Dans ces combinaisons les unes suivent les lois des combinaisons chimiques ordinaires et constituent le groupe des ammoniacates de première classe.

Par transition graduelle on passe ensuite aux ammoniacates dont la composition n'est fixe que pour des conditions expérimentales limitées. A ce type appartiennent par exemple les ammoniacates du nitrate d'argent (B. Kuriloff, Bull. Acad. St. Petersbourg, t. XVII, No. 4, 1902). Pour une série de métaux déterminés on constate la répétition de combinaisons d'un même type, avec 2, 3, 4 molécules de NH_3 par exemple, et il y a parallélisme entre la valence de l'élément métallique et le nombre de NH_3.

On peut au point de vue général classer ainsi les ammoniacates dans un même type

$$M_{(n)}P_n, \ nk \ NH_3$$

où M représente le métal n-valent; P, l'haloide, k la quantité constante 1, 2, 3.

En appliquant cette formule aux ammoniacates dont la composition est établie, en aura ainsi

Groupe du système periodique	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Signification de k	1	1	1	1	—	1,	2,	$1^1/_2$
Signification de nk	1	2	3	4	—	6,	4,	2

De même que les ammoniacates au point de vue des lois fondamentales se scindent en deux groupes, ils se scindent également ici; une partie s'introduit aisèment dans la classification usuelle tandis que l'autre n'y peut entrer.

Place des ammoniacates parmi les autres combinaisons chimiques.

L'analyse de leurs propriétés montre que ces corps doivent venir se classer parmi les substances intermédiaires entre les combinaisons définies d'une manière précise et les combinaisons d'absorption que nous révélent l'étude moderne des colloïdes et des solutions solides.

Les ammoniacates viendraient se placer auprès des hydrates, des sels doubles et de l'infinité des corps qui résultent de la soudure de deux molécules entières.

En parcourant toute la série des combinaisons en arrive à une classification générale simple des corps aussi bien naturels qu'artificiels et cette classification comprend les groupes suivants:

Le premier anneau de la chaine chimique est représenté par les corps simples; ceux ci sont suivis par la classe des combinaisons chimiques soumises aux loi de la composition constante et des relations stoechiométriques simples dont la classification est basée sur la théorie atomique et le système periodique. Ensuite arrivent les produits d'addition pour lesquels l'application des lois fondamentales est considérablement limitée et qui en conséquence ne trouvent par leur place dans le cadre de la classification historique, au moins pour un certain nombre de leurs représentants. Enfin, nous avons les corps d'absorption et les colloïdes qui se trouvent en dehors de la classification contemporaine et ne suivent par les lois fondamentales.

Le premier anneau de la chaine chimique se trouve en liaison avec la matière primitive et le dernier avec le plasma vivant.

C. Marie.

1134. Grossmann, H. und **Schück,** B. — *„Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen. 2. Mitteilung."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 1—20, 1906.

Im Anschluss an die Arbeiten von Grossmann und Hünseler (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 46, p. 351, 1905) über die Beziehungen zwischen den Molekulargewichten organischer Basen und dem Typus der im festen Zustand isolierbaren Additionsverbindungen wurde das Verhalten von Salzen zweiwertiger Metalle, vor allem von Rhodaniden gegen Äthylendiamin, welches als Typus einer zweiwertigen Base gewählt wurde, bestimmt.

Es ergab sich, dass die maximale Additionsfähigkeit unabhängig vom Metall und dem Säurerest war, denn die Bildung von Verbindungen des Wernerschen Grenztypus (Me 3en)x_2 trat bei den Salzen des Nickels, Kupfers, Kobalts, Zinks und Kadmiums ein. Ausserdem gelang die Isolierung von je 3 Reihen mit 1-, 2-, 3-Äthylendiamin bei den Salzen des Nickels und des Kupfers. Von besonderem Interesse erschien das Verhalten des Diäthylendiaminnickelrhodanids (Ni en_2)$(SCN)_2$, das in zwei wahrscheinlich isomeren Formen erhalten wurde, von denen jedoch nur die eine Form messbare Kristalle lieferte, die von Herrn Westergärd bestimmt wurden. Abgesehen vom Wassergehalt fügen sich die meisten neu dargestellten Verbindungen dem Wernerschen System gut ein. Autoreferat (H. Grossmann).

1135. Grossmann, H. und **Schück,** B. — *„Über einige Äthylendiammoniumdoppelsalze."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 21—32, 1906.

Äthylendiamin bildet wie Ammoniak mit Säuren Salze (Äthylendiammoniumsalze). Der Rest

$$\begin{array}{c} CH_2NH_3{\cdot\cdot} \\ | \\ CH_2NH_3 \end{array}$$

kann die Rolle eines zweiwertigen Alkalimetalls spielen. Dies ging aus der Untersuchung mehrerer Doppelsalzreihen hervor. Die Doppelrhodanide zweiwertiger Metalle entsprachen mit Ausnahme einer Quecksilberverbindung dem Haupttypus $R(SCN)_4Me_2$, der gleiche Haupttypus fand sich auch bei einigen Haloidsalzen, welche wie die Rhodanide meist schön kristallisierten. Besonders interessant sind die Doppelsulfate, welche von H. Steinmetz kristallographisch untersucht wurden, sie zeigen einen Wassergehalt von 4 und 6 Mol., sind jedoch nicht mit den analogen Alkalidoppelsulfaten isomorph.

Bemerkenswert ist die Schwerlöslichkeit der Uranylverbindung

$$UO_2(SO_4)_2 \cdot \begin{array}{c} CH_2NH_3 \\ CH_2NH_3 \end{array} 4\, H_2O.$$

Während die Radioaktivität dieser Verbindung wie die des entsprechenden stark fluoreszierenden Nitrats

$$UO_2(NO_3)_4 \begin{array}{c} CH_2NH_3 \\ CH_2NH_3 \end{array} + 2 H_2O$$

nur schwach ist, entsprechend dem geringen Urangehalt, zeigt das Nitrat im Dunkeln eine starke Einwirkung auf die photographische Platte Es liegt jedoch einfache Lichtwirkung, keine Becquerelstrahlung vor (vgl. auch

Marckwald, Chem. Ber., Bd. 39, p. 200, 1906). Die analogen Doppelsulfate des Äthylamins liessen sich mit Ausnahme der Zinkverbindung

$$Zn(C_2H_5NH_3)_2(SO_4)_2 + 8\ H_2O$$

nicht erhalten, da die Komponenten stets unverändert auskristallisierten.

Berlin, Chem. Institut Berlin N.

Autoreferat (H. Grossmann).

1136. Henry, Louis. — *„Observations au sujet de la fonction ‚alcool'."* Recueil Trav. Chim. d. Pays-Bas. etc., 25, p. 138—152, **1906**.

Nach ihrem Verhaltem zu Halogenwasserstoffsäuren, Säureanhydriden und Säurechloriden werden die Alkohole in zwei Klassen geteilt. In die erste Klasse kommen die tertiären Alkohole, welche dann die organischen Analoga des KOH sind, und die eigentlichen Alkohole sein sollten, in die zweite die primären und sekundären Alkohole, welche in ihrem Verhalten zu den genannten Reagentien mehr dem Wasser ähnlich sind. Viele Experimente werden beschrieben, die diese Unterschiede erkennen lassen.

G. L. Voerman.

1137. Euler, Hans und Astrid. — *„Zur Kenntnis des Formaldehyds und der Formiatbildung."* Chem. Ber., Bd. 38, p. 2551—2560.

1. Neutralisation des Formaldehyds.

Es wurde gefunden, dass Formaldehyd sich wie eine schwache Säure verhält; die Stärke des Formaldehyds als Säure wurde durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen vorläufig ermittelt; die Dissoziationskonstante bei 0^0 wird zu $K = 1 \cdot 10^{-14}$ angegeben.

2. Bildung von ameisensaurem Salz aus Formaldehyd und Alkali.

Die Tabellen lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die Bildung von Natrium- und Baryumformiat aus Formaldehyd ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei grossem Überschuss von Formaldehyd ist der Reaktionsverlauf erster Ordnung.
2. Es hat sich bestätigt, dass die Formiatbildung ein reiner Spaltungsvorgang, ohne Oxydation, ist.
3. Die Reaktionskonstante verdreifacht sich etwa bei einer Temperatursteigerung von 10^0.
4. Natron und Baryt verhalten sich sehr ähnlich; die Reaktionskonstanten des Baryts und Natrons sind annähernd gleich.
5. Durch Kalk wird hingegen Formiat viel schneller gebildet. Der Reaktionsverlauf lässt sich in diesem Fall auch nicht mehr annähernd durch die für monomolekulare Umsetzungen gültige Formel darstellen. Die so berechneten Werte zeigen eine stetige Abnahme.

Auch wenn keine Zuckerbildung eintritt besitzen also die gelösten Basen ein spezifisches Formiatbildungsvermögen. Das Vermögen der verschiedenen Basen, Formaldehyd zu Zucker zu kondensieren steht demnach mit der Geschwindigkeit der Formiatbildung nicht in direktem Zusammenhang. Autoreferat.

1138. Euler, Hans und Astrid. — *„Nachtrag zu unserer Mitteilung über Formaldehyd und Formiatbildung."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 36—39. 1906.

Erwiderung zu Auerbachs Bemerkungen über die vorhergehende Arbeit und genauere Feststellung des Zahlenwertes der Dissoziationskonstante des Formaldehyds $K = 1{,}4 \cdot 10^{-14}$ bei 0^0. Autoreferat.

1139. Euler, Hans. — *„Die Aldehyde als Säuren."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 344, 1906.

In einer vorhergehenden Arbeit (vgl. Ref. No. 1137) war gezeigt worden, dass Formaldehyd eine schwache Säure ist; seine Dissoziationskonstante ist $K = 1{,}4 \cdot 10^{-14}$ bei 0°.

In gleicher Weise wurden hier die entsprechenden Dissoziationskonstanten für andere Aldehyde bei 0^{0} bestimmt.

Chloralhydrat	$K = 4 \cdot 10^{-12}$
d-Fruktose	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$
d-Glukose	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$
Formaldehyd	$1{,}4 \cdot 10^{-14}$
Azetaldehyd	$0{,}7 \cdot 10^{-14}$
Furfurol	$< 1 \cdot 10^{-16}$

Ferner wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die spezifische Drehung des Glukose- und Fruktose-Anions beim Studium der Einwirkung von Natronlauge auf Hexosen (Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein, E. Rimbach) in Betracht kommt. Die im 2 dm-Rohr beobachteten Drehungswinkel alkalischer Glukoselösungen verschiedener Konzentration werden mitgeteilt.

Autoreferat.

1140. Grossmann, H. und **Aufrecht,** A. — *„Die titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2455—2458, 1906.

Formaldehyd lässt sich in saurer Lösung mit $KMnO_4$ oxydimetrisch bestimmen. Das von Vanino und Seitter (ZS. f. anal. Chem., Bd. 40, p. 587, 1901), vorgeschlagene Verfahren liefert befriedigende Werte, wenn man mindestens 1 Stunde lang überschüssiges Permanganat wirken lässt. Wahrscheinlich tritt als Zwischenprodukt der Reaktion nicht Ameisensäure, sondern ein sehr labiles, vorläufig hypothetisches Superoxyd

$$\begin{array}{c} H - C - OH \\ \| \\ O = O \end{array}$$

auf, das glatt in CO_2 und H_2O zerfällt, denn Ameisensäure wird in der Kälte in stark saurer Lösung nur sehr langsam oxydiert. Das Studium dieser Reaktion ergab, dass erst bei 6stündigem Stehen in der Kälte vollkommene Oxydation der Säure eintritt, die sich auf diese Weise auch quantitativ in saurer Lösung titrieren lässt. Wendet man eine Schwefelsäure an, die mehr als 1 Tl. H_2SO_4 auf 5 Tl. Wasser enthält (die Reaktion lässt sich am besten in schwefelsaurer Lösung durchführen), so werden leicht etwas zu hohe Resultate infolge von Selbstzersetzung des Permanganats erhalten.

In der Wärme verläuft die Oxydation schneller; arbeitet man mit einer Druckflasche im siedenden Wasserbade, so ist die Ameisensäure bereits nach 4 Stunden vollkommen oxydiert. Ebenso lassen sich die Formiate bestimmen.

Berlin, Chem. Institut von Dr. Lebbin.

Autoreferat (H. Grossmann).

1141. Fenton, H. J. — *„An Indicator for strong Acids and Bases."* Proc. of the Cambridge Phil. Soc., Bd. XIII, p. 289—299, 1906.

Das Kondensationsprodukt des Brommethylfurfurols von der Formel $C_{11}H_8O_4$, dessen Konstitution

$CH_3CH_4H_2O \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CHO$ oder $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CH_3$

ist, gibt mit primären Aminen in essigsaurer Lösung eine intensiv grüne Färbung. Starke Säuren und Alkalien zerstören die Färbung sofort. Erstere färben in Gegenwart von Harnstoff intensiv blau, letztere violettblau. Alkalikarbonate färben nur in konzentrierter Lösung beim Erwärmen. Schmilzt nun das Kondensationsprodukt mit Harnstoff bei 120 °, so entsteht eine farblose Base, die mit starken Säuren, nicht mit schwachen, wie Wein- und Borsäure, Blaufärbung gibt. Essigsäure färbt erst in einer 12—13fach normalen Lösung. Kocht man den ersten Körper mit Naphthylamin in alkoholischer Lösung, so erhält man einen Indikator auch für schwache Säuren, der sich auf Zusatz derselben intensiv grün färbt. HCl, die stärker als $^1/_{10}$ normal ist, färbt gelb, zwischen 0,005 und 0.1 normal tritt auch Grünfärbung ein.

(Christ's College.) H. Grossmann.

1142. Rebenstorff, H. — „*Acidimetrie durch Wasserstoffmessung.*" ZS. f. physik. u. chem. Unt., Bd. XIX, p. 200, 1906.

Schon Bd. XVIII, p. 381 jener Zeitschrift waren Versuche über stöchiometrische Verhältnisse mitgeteilt worden, bei denen (auch käufliche) Blechröllchen aus Mg, Al, Zn, Sn und Cd von $^1/_{50}$ g Atomgewicht in Säure gelöst und die entwickelten H-Mengen bequem und genau gemessen und in vereinfachter Weise reduziert werden. Ein ähnliches Verfahren dient zur Abmessung der H-Mengen, die eine aus der Pipette in das Entwicklerkölbchen gebrachte Säuremenge mittelst eines Überschusses von den sehr rein beziehbaren Magnesiumspänen bis zur Neutralisation entwickelt. Letztere wird am Farbenumschlag, z. B. von Methylorange erkannt und sofort der Hahn am Entwickler geschlossen. Dem Messzylinder wird das Gas oben zugeführt; das Sperrwasser fliesst aus einer dem Bodentubus in bestimmter Weise eingefügten Röhre ab, durch deren Drehung der Gasdruck eingestellt wird.

Bezüglich der abgekürzten Reduktion sei nur erwähnt, dass man ein feucht gesättigtes Gasvolumen von 19 ° genau auf 0 ° reduziert, wenn man $^1/_{15}$ seines Betrages, sowie alsdann (wegen der Feuchtigkeit) noch $^1/_{50}$ von dem Volumen abzieht. Auf Normaldruck reduziert man, indem man auf je 0,75 mm Abweichung des Barometerstandes von 760 mm 1 ‰ des Volumens von diesem abzieht oder hinzufügt, was in ziemlich weiten Grenzen keinen 1 ‰ überschreitenden Fehler bewirkt.

Durch das neue, auf etwa $^1/_2$% genaue acidimetrische Verfahren kann man Normallösungen ganz ohne Wage herstellen und somit den Gedanken der „Massanalyse" gewissermassen zu Ende führen. Auch bei verdünnteren Säuren nimmt die „Wasserstoffmessung" nicht mehr Zeit als eine genaue Titration in Anspruch, wenn die sonst langsame Einwirkung der Magnesiumspäne durch einen Salmiakzusatz beschleunigt wird. Über die Zersetzung der Ammoniumsalze durch Mg werden neue Beobachtungen mitgeteilt. Mg und NH_4Cl setzen sich nicht so lange um, bis die Hälfte des Cl durch das Metall gebunden ist (Dammer, Handb., IV, 515), sondern dies geschieht mit gleicher Lebhaftigkeit soweit, bis von 4 Molekeln Salmiak dreien das Cl entzogen ist. Auf eine dann eintretende Pause der H-Entwickelung von einigen Minuten folgt nun beim Chlorid eine erneute, bald äusserst stürmisch werdende Oxydation des Mg, die in $^1/_4$ Stunde zu Ende gehen kann, auch wenn 4—8mal so viel Mg vorhanden ist, als der Äquivalenz mit der Salmiakmenge entspricht. Bei besonders geringen Salmiakmengen liefert der H mit den Magnesiumhydroxyd- und basischen Salzmassen eine ungeheure Schaummenge.

Im Anhang ist mitgeteilt, dass bei Verzicht auf absolute Genauigkeit mittelst der äusserst bequem abwägbaren, haltbaren Magnesiumspäne die Urprüfung von Normalsäuren ausführbar ist.

Die Entwickler und Messzylinder (auch Magnesiumspäne) sind von Gustav Müller in Ilmenau zu beziehen. Autoreferat.

Varia.

1143. Fürstenau, Robert. — *„Die Stellung der menschlichen Haut in der elektrischen Spannungsreihe."* Centralbl. f. Physiol., Bd. XX, p. 194 bis 202, 1906.

Die Haut beteiligt sich aktiv an der Erzeugung der bei Berührung der Haut, insbesondere der Hände, mit Metallelektroden auftretenden elektrischen Ströme und spielte nicht nur lediglich die Rolle eines Elektrolyten. Sie verhält sich in ihren elektrischen Eigenschaften wie ein Metall, und steht in der elektrischen Spannungsreihe zwischen Zink und Aluminium.

H. Aron.

1144. Stock, A. und **Nielsen,** C. — *„Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2066 bis 2069, 1906.

Die Verf. beschreiben ein Thermometer, das gestattet, Temperaturen von — 183 ° bis — 200 ° schnell und genau zu bestimmen. Das Prinzip des Instrumentes besteht darin, dass die Tension bestimmt wird, welche eine kleine Menge flüssiger Sauerstoff bei der zu messenden Temperatur besitzt.

Wegen der näheren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

R. Kremann.

1145. Voege, W. — *„Ein neues Vakuummeter."* Physik. ZS., Bd. VII, p. 498—500, 1906.

Der im Ref. No. 1081 beschriebene Apparat zum Messen schwacher Wechselströme lässt sich auch als Vakuummeter benutzen. Gibt man nämlich dem Heizstrom einen unveränderlichen Wert, so kann man aus dem Ausschlag des mit dem Thermoelement verbundenen Messinstrumentes auf die Höhe des erzielten Vakuums schliessen. Die E.M.K. des Thermoelementes steigt nach meinen Versuchen von 1 mm Druck an zunächst ziemlich proportional mit abnehmendem Druck, von 0,3—0,001 mm, erheblich schneller. Der Heizstrom wird einigen Akkumulatoren unter Vorschaltung eines Konstantanwiderstandes entnommen. Als Messinstrument kann jedes Millivoltmeter für 5—10 Millivolt benutzt werden, z. B. Instrumente, wie sie zur Messung hoher Temperaturen auf thermoelektrischem Wege oft benutzt werden. Der Apparat muss empirisch geeicht werden, bietet aber dann den Vorteil, dass man das Fortschreiten des Vakuums am Zeiger beobachten kann, ohne einen Handgriff ausführen zu müssen. Die kleinsten Änderungen des Vakuums werden so sichtbar, dabei nimmt der Apparat, eine Glaskugel von ca. 4 cm Durchmesser, so wenig Raum ein, dass er sich ohne weiteres an jeder Pumpe anbringen lässt. Der Hauptvorteil besteht darin, dass der kleine Apparat an jede länger zu beobachtende Vakuumröhre angeschmolzen werden kann und man so ein Mittel hat, den Zustand des Vakuums in der von der Pumpe abgetrennten Röhre jederzeit kontrollieren zu können.

Der Apparat wird sowohl als Strommesser wie als Vakuummeter von Hrn. F. Ehrenberg, Hamburg, Herrlichkeit 49, hergestellt.

Autoreferat.

1146. Dennstedt, M. — *„Über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse.“* Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 73, p. 570—574, 1906.

Der Ersatz des Platins durch Kupferoxyd, wie ihn Marek (Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 73, p. 539, 1906) vor kurzem vorgeschlagen hat, bringt nach der Ansicht des Verf. keine Vorteile, im Gegenteil wird nicht nur die Verbrennung schwefel- und halogenhaltiger Verbindungen erschwert, da Kupferoxyd ein viel schwächerer Katalysator ist als Platin, sondern es wird auch die gleichzeitige Bestimmung dieser Elemente in derselben Substanzmenge unmöglich gemacht, was jedenfalls einen Rückschritt im Vergleich zu den von Dennstedt vorgeschlagenen Methoden bedeutet. Verf. schliesst mit dem Bedauern, dass in der Arbeit von Marek viel Scharfsinn und Fleiss aufgewendet ist, um entweder nicht vorhandene oder auf andern einfacheren Wegen beseitigte Schwierigkeiten bei der Elementaranalyse zu überwinden. H. Grossmann.

1147. Cottrell, F. G. — *„On Air Liquefiers.“* Jour. Phys. Chem., 10, p. 264—274, 1906.

1148. Bradley, W. P. and **Fenwick,** G. P. O. — *„Precooling in the Liquefaction of Air.“* Jour. Phys. Chem., 10, p. 275—289, 1906.

These articles represent entirely independent sets of experiments covering much the same ground by different methods, the first carried out at the University of California and the second at Wesleyan University. The authors were ignorant of each other's work until some time after the whole was completed. The experimental results of the two papers corroberate and support each other.

The chief point at issue was the effect of immersing the last portion of the interchanger coils of a liquefier of the Hampson type in the liquid air itself, thus securing more perfect cooling before release of pressure; this cooling being at the expense of part of the liquid air already formed in the apparatus. Such modification of the interchanger coils was found to make no measurable difference in the yield or efficiency of the liquefier as a whole, although, in the second paper at least, direct evidence is afforded that the temperature at the relief valve was greatly lowered by this procedure.

While the Joule-Thomson effect is undoubtedly responsible for the greater part of the initial cooling while starting up the liquefier, the present experiments point to its subordination if not to its practical disappearance when once the liquefier has reached its running equilibrium. The theory of selfintensive cooling systems is discussed from a different standpoint in the two papers and the bearing on practical liquefier construction pointed out.

In the second paper it is also shown by experiments that the relief valve may be made to discharge so as to produce centrifugal action in the escaping mass of air and gas, thus aiding their separation and appreciably increasing the yield and efficiency of the apparatus.

Further work is being carried on in both laboratories.

Authors.

Bücherbesprechungen.

1149. Ehrenfeld, Dr. Richard, Privatdozent a. d. technischen Hochschule in Brünn. — *„Grundriss einer Entwickelungsgeschichte der chemischen*

Atomistik zugleich Einführung in das Studium der Geschichte der Chemie." VIII u. 314 S., Heidelberg, Winters Universitätsbuchhandlung, 1906. Preis geh. 6,40 Mk.

Dem rein historischen Teil dieser Arbeit sind zunächst kurz einige methodische Darstellungen über den logischen und psychologischen Ursprung der atomistischen Auffassung des Stoffes, sowie der mechanischen Erklärungsweise des Naturgeschehens vorangestellt. Dann beginnt der historische Teil mit der Entwickelung der antiken Atomistik, wie sie das griechische Genie schuf; ihr folgt die knappe Schilderung der geistigen Übermacht aristotelischer Naturauffassung, wie sie sich dieser Atomistik entgegenwirft. Mit dem Auftauchen der Alchemie in den griechisch-alexandrinischen Kulturkreisen regen sich die ersten Keime zu einer chemischen Stofflehre, welche ihren Untergrund in den empirischen Kenntnissen jener Zeit findet und in ihrem charakteristischen Gepräge durch die Denkrichtung jener Zeiten gestaltet erscheint.

Die Fortentwickelung dieser Stofflehre durch die arabische und christliche Alchemie zu schildern, war das nächste Ziel. Daran schliesst sich die Überwindung alchemistischer Lehren durch die Wiedererweckung der antiken Atomistik im 17. Jahrhundert, sowie die schliessliche Ausbildung der Theorie Daltons. Den Abschluss bildet eine Darlegung der Bemühungen zur Vereinfachung des Daltonschen Atombegriffes, sowie die Hervorhebung jener Momente von tiefgehender Bedeutung für das Stoffproblem, wie sie durch die radioaktive Forschung unserer Tage gezeitigt worden sind. Auch die bedeutsamen erkenntnistheoretischen Untersuchungen Franz Walds sind in den Rahmen der vorliegenden Arbeit einbegriffen.

Es ist sehr zu wünschen, dass dieses mit Umsicht und grossem Fleiss geschriebene Buch auch in weitere Kreise Eingang finde und sein Teil zur belebenden Anregung und Vertiefung des Studiums der Geschichte der Chemie beitrage. Rudolphi.

1150. Koppe-Husmann. — „*Anfangsgründe der Physik mit Einschluss der mathematischen Geographie und Chemie.*" 31. Auflage. Bearbeitet von Oberlehrer Dr. Karl **Knops**. VIII u. 604 S. Mit 462 Holzschnitten etc., G. D. Baedeker, Essen, 1906. Ausgabe A. Preis geb. 6 Mk.

Das Buch ist für den Unterricht an höheren Lehranstalten bestimmt. Es hat bereits eine sehr hohe Zahl von Auflagen erlebt. Die hier vorliegende 31. Auflage ist zum Teil noch von dem (im Dezember des vergangenen Jahres) verstorbenen, bisherigen Herausgeber Professor Dr. Husmann vorbereitet und die Bearbeitung vom Oberlehrer Dr. Knops im bisherigen Sinne durchgeführt worden. Grössere sachliche Änderungen sind von diesem hauptsächlich nur in dem Kapitel über Galvanismus vorgenommen.

Der die Chemie behandelnde Abschnitt, der in der vorigen Auflage fortgelassen wurde, ist wieder aufgenommen, da viele Stimmen für die Beibehaltung desselben laut geworden sind. Nach Ansicht des Referenten wäre es aber besser gewesen, diesen Abschnitt entweder fortzulassen oder ihn umfassender zu gestalten. Jedenfalls wäre eine modernere Behandlung desselben sehr zu wünschen gewesen. Jetzt steht dieser Teil den die Physik betreffenden in der Bearbeitung zu sehr nach.

Sehr angebracht dagegen erscheint dem Referenten die in einem Anhang gebrachte ‚Geschichtliche Übersicht'.

Der Preis für das Buch ist ein sehr mässiger. Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. September 1906. No. 18.

Physik.

1151. Thomson, J. J. — *„Some experiments on Canal-Strahlen.“* Proc. Cambridge Phil. Soc., XIII, p. 212—214, 1906.

Treffen Kanalstrahlen auf feste Körper, so entstehen Kathodenstrahlen, die nur geringe Geschwindigkeit besitzen. Die Strahlen erzeugen negative Ionisation, wenn die bestrahlte Metallplatte positiv geladen ist. Die α-Strahlen des Radiums können als Kanalstrahlen mit sehr grosser Geschwindigkeit betrachtet werden.

Die kleinste Geschwindigkeit, die ein α-Teilchen besitzen kann, wenn es noch eine positive Ladung zurückzuhalten vermag, beträgt

$$v = 1{,}4 \cdot 10^8 \text{ cm/sec.}$$

Kanalstrahlen zerstören bei längerer Einwirkung Metallplatten.

Natriumsalze, nicht aber metallisches Natrium, strahlen ein intensives gelbes Licht, in welchem die D-Linie sehr hell erscheint, aus.

H. Grossmann.

1152. Rudge, D. — *„Experiments on the retention of an electric charge by gases.“* Proc. Cambridge Phil. Soc., XIII, p. 194—196, 1906.

Überzieht man eine gewöhnliche Vakuumröhre oder Glühlampe teilweise mit Zinnfolie, so wirkt sie als Kondensator, in dem die Zinnfolie als der eine und die in der Röhre bleibende Luft als der andere Kondensator wirkt. Ersetzt man die Zinnfolie durch ein zweites Vakuum, mit dem die erste Vakuumröhre als Mantel umgeben wird, so erhält man einen Kondensator ohne metallische Belegung. Während der Luftrückstand durch Gase wie Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff ersetzt werden kann, verhält sich Wasserstoff abweichend; er hält die Ladung nicht so lange zurück wie die anderen Gase.

St. Johns College. H. Grossmann.

1153. Richardson, O. W. — *„The effect of Hydrogen on the discharge of electricity from hot platinum.“* Proc. Cambridge Phil. Soc., XIII, p. 192 bis 193, 1906.

Der Wasserstoff vermag die negative Ionisation von Metallen zu verstärken, wie schon Wilson (Phil. Transact., t. 202, 243) gefunden hat. Es wurde gefunden, dass diese Erhöhung nicht durch den im Metall vorhandenen Wasserstoff als solchen hervorgebracht wird, sondern auf einer Veränderung der Metalloberfläche beruht. Diffundierte das Gas durch eine erhitzte Platinröhre, so nahm die positive Ionisation ab, um so mehr, je höher die Temperatur war. Für 1200° wurde ein Verhältnis von etwa 2,2 für den Abfall gefunden, wenn einmal Wasserstoff bei Atmosphärendruck und anderseits Luft in der Röhre war. Bei konstanter Temperatur nahm die Verstärkung im Abfall proportional der Quadratwurzel des Drucks innerhalb der Röhre zu, d. h. direkt proportional dem hindurchdiffundierenden Wasserstoff.

Die Wirkung des durchdiffundierenden Wasserstoffs auf den positiven Abfall steht also in ausgesprochenem Gegensatz zu der Einwirkung auf den negativen Abfall.

Hieraus ergibt sich, dass der Wasserstoff innerhalb des Platins positive Ladung aufweist. Nur eine kleine Menge 10^{-7} tritt in Ionenform aus. Jedenfalls entweicht geladener Wasserstoff schwieriger bei niederer Temperatur aus einem Metall, wie auch der aus den Palladium abgegebene Wasserstoff nicht ionisiert frei wird.

Damit steht die Tatsache in Übereinstimmung, dass elektrolytischer Wasserstoff in einige Metalle wie Eisen etc. bei gewöhnlicher Temperatur diffundieren kann.

Trinity College. H. Grossmann.

1154. Wilson, C. T. — *„On a portable gold-leaf electrometer for low or high potentials and its application to measurements in atmospheric electricity."* Proc. Cambridge Phil. Soc., XIII, p. 184—189, **1906**.

H. Grossmann.

1155. Burton, E. T. and **Phillips,** P. — *„Susceptibility of Iron in colloidal solution."* Proc. of the Cambridge Phil. Soc., Bd. XIII, p. 260—268, 1906.

Die Versuche von Townsend (Phil. Trans., Bd. 187 A, p. 533, 1896) über die Suszeptibilität wässeriger Ferro- und Ferrisalzlösungen haben zu dem Resultat geführt, dass, wenn k die Suszeptibilität einer Lösung, w das Gewicht an Eisen pro ccm und die Suszeptibilität des reinen Wassers zu $-7{,}7 \cdot 10^{-7}$ angenommen wird, sich folgende Beziehungen ergeben.

Für Ferrosalze $10^7 k = 2060\,w - 7{,}7$.

Für Ferrisalze $10^7 k = 2660\,w - 7{,}7$.

Da Eisen in komplexen Salzen, z. B. der Ferrocyanide, eine andere Suszeptibilität besitzt, so müssen folgende vier magnetische Zustände des Eisens unterschieden werden:

1. als reines Eisen,
2. als Ferroeisen in Salzen,
3. als Ferrieisen in Salzen,
4. als Bestandteil einer Komplexverbindung.

Da die Bestimmung des kolloidalen Eisens bisher fehlte, haben die Verff. die Suszeptibilität einer kolloidalen Eisenlösung in Methylalkohol bestimmt. Die Suszeptibilität des Methylalkohols wurde zu $-6{,}31 \cdot 10^{-7}$ gefunden, in naher Übereinstimmung mit Quincke $-6{,}8 \cdot 10^{-7}$ und Henrichsen $-6{,}1 \cdot 10^{-7}$ (Winkelmann, Handbuch der Physik, III, 2, p. 206—209).

Die Bestimmung der kolloidalen Eisenlösung ergab, dass kolloidales Eisen 13mal stärker magnetisch als Ferri- und 16mal so stark als Ferrosalzlösung wirkt. Dieses Resultat ist von Bedeutung für die Ansichten über die Konstitution der kolloidalen Lösungen.

Physical Laboratory at the University of Birmingham.

H. Grossmann.

Stöchiometrie.

1156. Smoluchowski, M. — *„Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion."* Bull. Internat. de l'Acad. de Cracovie, p. 202—213, 1906.

Auf die rein mathematischen Ausführungen, welche für die kinetische Gastheorie von Interesse sind, sei hier nur verwiesen. H. Grossmann.

1157. Baxter, G. P., **Hines,** M. A. and **Frevert,** H. L. — *„A Revision of the Atomic Weight of Cadmium."* Jour. Amer. Chem. Soc., 28, p. 770—786, 1906, and ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 415 etc., **1906**.

A previous investigation upon the atomic weight of cadmium by analysis of the chloride (Jour. Amer. Chem. Soc., 27, p. 222, 1905) was continued by the analysis of cadmium bromide. For the preparation of pure material an acid solution of cadmium chloride was divided into three fractions by means of hydrogen sulphide, after two small fractions of sulphide had been rejected. Fraction I and a portion of Fraction II were analyzed as chloride in the previous investigation. Fraction III and a portion of Fraction II were converted into bromide by dissolving electrolytic cadmium in the purest bromine in a quartz dish. The salt was then several times recrystallized.

Weighed portions of the bromide, after fusion in a current of nitrogen and hydrobromic acid gases, were first titrated against weighed portions of the purest silver. Then the precipitated silver bromide was collected and weighed. Occlusion was prevented by the use of dilute solutions during precipitation.

The Atomic Weight of Cadmium.

Ag = 107,930 Br = 79,955

$CdBr_2$: 2 Ag

Number of analysis	Sample of $CdBr_2$	Corrected weight of $CdBr_2$ grams.	Corrected weight of Ag grams.	Atomic weight of cadmium
1	II	11,46216	9,08379	112,468
2	II	6,82282	5,40724	112,461
3	II	6,75420	5,35277	112,465
4	III	7,08588	5,61597	112,449
5	III	5,13859	4,07226	112,473
6	III	5,84324	4,63072	112,471
7	III	5,99704	4,75259	112,472
8	II	5,90796	4,68200	112,472
		Average rejecting analysis 4		112,470

$CdBr_2$: 2 AgBr.

Number of analysis	Sample of $CdBr_2$	Corrected weight of $CdBr_2$ grams.	Corrected weight of AgBr grams.	Atomic weight of cadmium
9	II	11,46216	15,81319	112,466
10	II	6,82282	9,41267	112,469
11	II	6,75420	9,31830	112,460
12	III	7,08588	9,77649	112,444
13	III	5,13859	7,08933	112,461
14	III	5,84324	8,06130	112,467
15	III	5,99704	8,27360	112,463
16	II	5,90796	8,15070	112,463
		Average rejecting analysis 12		112,464
		Average of Series I and II		112,467

Since phosphorus pentoxide is found to be attacked by hydrochloric acid gas, and since phosphorus pentoxide had been used as a drying agent for hydrochloric acid gas in the previous research upon cadmium chloride, further analyses of cadmium chloride were carried out, in which the salt

was fused in hydrochloric acid which had been dried **with sulphuric** acid only.

The Atomic Weight of Cadmium.
Ag = 107,930 Cl = 35,473
Series 2. $CdCl_2$: 2 Ag.

Number of analysis	Sample of $CdCl_2$	Corrected weight of $CdCl_2$ grams.	Corrected weight of Ag grams.	Atomic weight of cadmium
17	II	5,62500	6,61193	112,472
18	II	6,81031	8,01496	112,470
19	II	5,50089	6,47393	112,470
			Average	112,471

Series 2. $CdCl_2$: 2 AgCl.

Number of analysis	Sample of $CdCl_2$	Corrected weight of $CdCl_2$ grams.	Corrected weight of AgCl grams.	Atomic weight of cadmium
20	II	6,11750	9,56590	112,470
21	II	6,81031	10,64918	112,471
22	II	5,50089	8,60174	112,469
			Average	112,470

Fraction			Average
I	$CdCl_2$: 2 Ag	112,468	112,470
I	$CdCl_2$: 2 AgCl	112,471	
II, Series 1 .	$CdCl_2$: 2 Ag	112,456	112,469
II, Series 1 .	$CdCl_2$: 2 AgCl	112,481	
II, Series 2 .	$CdCl_2$: 2 Ag	112,471	112,471
II, Series 2 .	$CdCl_2$: 2 AgCl	112,470	
II	$CdBr_2$: 2 Ag	112,467	112,466
II	$CdBr_2$: 2 AgBr	112,465	
III	$CdBr_2$: 2 Ag	112,472	112,468
III	$CdBr_2$: 2 AgBr	112,464	
	Average	112,469	112,469

The results by the different methods are essentially the same, hence no error could have been introduced in the earlier work by the use of phosphorus pentoxide. It is further shown that no similar difficulty existed in the case of hydrobromic acid.

The close agreement of the results from the different fractions of material indicate no difference in composition. The atomic weight of cadmium is then very nearly 112,47 (Ag = 107,930). Baxter.

1158. **Laby**, T. H. and **Carse**, G. A. — „*On a relation between the velocity and the volume of the ions of certain organic acid and bases.*" Proc. of the Cambridge Phil. Soc., Bd. XIII. p. 288—295, 1906.

Aus Molekular- und Atomvolumina wurden die linearen Grössen von 31 Ionen aus homologen Reihen (der Ameisensäurereihe, der Pyridin-, Amin- und Anilinreihen) berechnet. Die Resultate sind in einer grossen Tabelle (S. 292—293) wiedergegeben. Auch die Geschwindigkeit der Ionen in cm/sec. und volt/cm sind berechnet. Die Geschwindigkeit ist fast umgekehrt proportional der linearen Grösse eines Ions dieser Reihen. Man

kann hieraus schliessen, dass die Bewegung eines Ions durch einen Elektrolyt ähnlich der eines Körpers betrachtet werden kann, der sich in einem zähen Medium bewegt.

Cavendish Laboratory. H. Grossmann.

1159. Inglis, J. K. H. and **Coates**, J. E. — „*The Densities of Liquid Nitrogen and Liquid Oxygen and their Mixtures.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 886—892, 1906.

The densities of liquid nitrogen and of liquid oxygen, and of various mixtures of the two liquids, have been determined at the temperatures at which the vapour pressure of pure oxygen is 100 mm. and 200 mm. respectively, temperatures, namely, of 74,70 ° and 79,07 ° abs. on the hydrogen scale. Slight contraction occurs on mixing the liquids, the contraction being greater at the higher temperature. The densities of pure nitrogen and of pure oxygen are given in the following table, side by side with Baly and Donnan's values (cf. Trans. Chem. Soc., 81, p. 907, 1902) from which they differ by about 1 per cent.

Temperature	Density of nitrogen		Density of oxygen	
	J. & C.	B. & D.	J. & C.	B. & D.
74,70 ° abs.	0,8297	0,8218	1,223	1,217
79,07 ° abs.	0,8084	0,8010	1,203	1,196

The solubility of nitrogen in oxygen obeys Henry's law, but the solubility of oxygen in nitrogen does not obey the simple form of that law, oxygen being associated to the extent of about 9 per cent. in nitrogen solution. E. W. Lewis.

1160. Thomas, M. B. and **Jones**, H. O. — „*A Series of optically active nitrogen compounds containing the allyl group.*" Proc. Cambridge Phil. Soc., XIII, p. 190—191, 1906.

Um Beziehungen zwischen den Molekulargewichten optisch aktiver Ammoniumbasen zu finden (vgl. Proceeding, 1905, XIII, p. 13), wurde eine homologe Reihe substituierter aktiver Basen aus den Jodiden mit Hilfe der d-Bromkamphorsulfonate und d-Kamphorsulfonate nach Pope und Peachy dargestellt. Es ergaben sich folgende Molekulardrehungen für die basischen aktiven Ionen.

	$[M]_D$
Phenyl-methyl-äthyl-allylammonium . . .	+ 14
Phenyl-methyl-propyl-allylammonium . . .	+ 104,5
Phenyl-methyl-isopropyl-allylammonium . .	— 102
Phenyl-methyl-isobutyl-allylammonium . .	— 58
Phenyl-methyl-isoamyl-allylammonium . .	— 18,2

Der Ersatz der Propylgruppe durch Äthyl bewirkt eine starke Erhöhung, der Eintritt der Isoamylgruppe eine starke Erniedrigung. Die Werte sind niedriger als die für das Phenyl-benzyl-methyl-allylammoniumion 166°. H. Grossmann.

1161. Lewis, Gilbert N. — „*On the Applicability of Raoult's Laws to Molecular Weight Determinations in Mixed Solvents and in Simple Solvents whose Vapor Dissociates.*" Journ. Amer. Chem. Soc., 28, p. 766—770, 1906.

It is shown thermodynamically that in general it is impossible to determine molecular weights in the ordinary way when the solvent is a mixture, but if the solvent is a constant boiling mixture then it is possible, and Raoult's laws can be directly applied as in the case of a simple solvent.

Author.

Chemische Mechanik.

1162. **Menschutkin**, B. N. — „*Über die Ätherate des Brom- und Jodmagnesiums. II. Über das Monoätherat des Brommagnesiums.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 207—212, 1906.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 34, 1906) wurde jetzt die Löslichkeit von $MgBr_2 \cdot C_4H_{10}O$ in Äthyläther von 0—158 ° bestimmt, wo das System durch Auftreten einer zweiten flüssigen Schicht nonvariant wird. Die Systeme mit zwei Flüssigkeiten konnten bis herab zu — 10 ° verfolgt werden. Aus allen Bestimmungen wurde das vollständige Zustandsdiagramm des Systemes $MgBr_2$-Äthyläther von — 10 ° bis 170 ° konstruiert.

Koppel.

1163. **Friedrich**, K. — „*Kupfer und Arsen.*" Metallurgie, Bd. 2, 477 bis 495, 1905.

Es wird das Schmelzdiagramm für Legierungen von Kupfer und Arsen aufgenommen. Die Schmelzkurve besitzt zwei Maxima, die den Verbindungen Cu_3As und Cu_5As_2 entsprechen. Weitere Verbindungen von Kupfer und Arsen scheinen sich nicht zu bilden. Drei Horizontale, bei 683, 711 und 603° entsprechen eutektischen Gemengen. Arsenreiche Legierungen verlieren den grössten Teil des As bei mehrstündigem Erhitzen bei 300°. Beim Abschrecken solcher Legierungen (bis zu 73 % Cu) in Wasser oder Öl scheidet sich nahezu reines Arsen als brauner Schlamm ab.

Legierungen mit weniger als 70,88 % Cu färben sich beim Behandeln mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferammoniumchlorid in kurzer Zeit rot, während kupferreichere Legierungen ungefärbt bleiben.

O. Brill.

1164. **Friedrich**, K. und **Leroux**, A. — „*Blei und Schwefel.*" Metallurgie, Bd. 2, p. 536—539.

Es wird das Schmelzdiagramm für Legierungen von Blei und Schwefel mit einem Schwefelgehalt von 0,6 bis 13,5 % aufgenommen. Dasselbe zeigt neben einer bei 327° liegenden Horizontalen, nur ein Kurvenstück, längst dessen sich die Verbindung PbS ausscheidet, deren Kristallisation bei 1103° beginnt. Die Kurve besitzt im ganzen Bereich kein Maximum, die Horizontale zeigt keine Unterbrechung.

Frühere Angaben, wonach sich beim Zusammenschmelzen von Pb und PbS die Verbindungen Pb_2S und Pb_4S ausscheiden, werden dadurch widerlegt. Durch Diagramme und Bilder von Schliffen werden diese Ergebnisse erläutert.

O. Brill.

1165. **Doerinckel**, Fr. — „*Über die Verbindungen des Mangans mit Silizium.*" (Metallogr. Mitt. a. d. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Göttingen, XXX.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 117—126, 1906.

Die zahlreich vorhandenen Angaben über Mangan-Siliziumlegierungen und -Verbindungen sind lediglich auf rein chemische Analysen gestützt, während der Verf. die systematische Untersuchung mit Hilfe der thermischen

Analyse durchführt. Die durch Aufnahme der Erstarrungskurven konstruierte Schmelzpunktslinie der Mangan-Siliziumlegierungen lässt erkennen, dass der Schmelzpunkt des Mn (1244 °) durch Zusatz von Si sinkt; bis zu 10 % Si scheidet sich jedoch nicht reines Mn, sondern Mischkristalle ab. Bei höherem Si-Gehalt als 12 % steigt die Schmelzpunktslinie wieder bis zu einem Maximum bei 1316 ° und 21,3 % Si, welches der Schmelzpunkt der Verbindung Mn_2Si ist.

Der eutektische Punkt von Mn_2Si und der folgenden Verbindung MnSi liegt bei 1239 ° und 30 % Si; von hier steigt die Linie bis zum Schmelzpunkt von MnSi bei 1280 ° und fällt dann bis zu einem eutektischen Punkt, dessen Lage nicht genau bestimmt ist. Es ist wahrscheinlich, dass zwischen 45 und 50 Gewichtsproz. Si die Schmelzpunktskurve noch ein freies oder verdecktes Maximum zeigt; wenigstens tritt in allen Legierungen aus Schmelzen mit mehr als 37,5 Gewichtsproz. Si ein neues durch Parallelstreifung charakterisiertes Strukturelement auf, dessen Natur auf thermischem Wege nicht näher ermittelt werden konnte. Aus Schmelzen mit mehr als 50 Gewichtsproz. Si scheidet sich primär reines Silizium aus; daneben findet sich jenes Strukturelement unbekannter Natur.

Von dem Erstarrungspunkt der Schmelze mit 50 % Si bei 1136 ° steigt dann mit zunehmendem Si der Schmelzpunkt bis 1458 °, dem Schmelzpunkt des reinen Siliziums.

Die hier gegebene Interpretation war z. T. nur durch die Untersuchung des Kleingefüges möglich.

Es ist eine deutliche Analogie zwischen den Eisen-Silizium- und den Mangan-Siliziumlegierungen vorhanden. Koppel.

1166. Williams, R. S. — „*Über Antimon-Thalliumlegierungen. (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen, XXXI.)*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 127 bis 132, 1906.

Aus den Abkühlungskurven der Antimon-Thalliumschmelzen wurde das Schmelzliniendiagramm festgestellt, aus dem sich zunächst ergab, dass Antimon-Thalliumverbindungen direkt aus der Schmelze nicht auskristallisieren. Der Schmelzpunkt des Thalliums wird durch Antimonzusatz erniedrigt; aus Schmelzen mit 0—22 Atomprozenten Sb kristallisiert zunächst reines β-Thallium, das bei 225 ° in α-Thallium übergeht. Es nimmt kein Sb auf. Aus Schmelzen von 22—29,8 Atomprozenten Sb kristallisieren primär (von 225° an) α-Thallium-Mischkristalle mit 22 Atomprozenten Antimon; die Schmelzlinie sinkt dabei bis zum eutektischen Punkt bei 29,8 Atomprozenten Sb und 195°, wo zuerst Sb auftritt, das bei allen Schmelzen mit mehr als 29 Atomprozenten Sb primär auskristallisiert; die Schmelzlinie steigt in diesem Intervall (29—100 % Sb) bis zum Schmelzpunkt des Antimons 630 °.

Nachdem bei 195° die eutektische Kristallisation stattgefunden hat, bestehen die Konglomerate von 100—22 Atomprozenten Antimon aus reinem Antimon und gesättigten α-Thalliummischkristallen, die antimonärmeren dagegen aus Mischkristallen, deren Antimongehalt dem der Schmelze entspricht. In den Konglomeraten vollzieht sich nun bei 187° die Bildung von $SbTl_3$ und zwar nach folgenden Gleichungen

$$0{,}154 \text{ Sb} + 0{,}961 \text{ Mol. ges. Mischkrist.} = 1 \text{ SbTl}_3$$
$$\text{und x-Mol. Mischkrist.} + \text{y-Mol. Tl} = 1 \text{ Mol. SbTl}_3.$$

Demnach ist schliesslich unter 187° entweder $SbTl_3$ + Sb oder $SbTl_3$+Tl

vorhanden, was sich auch aus dem Kleingefüge erkennen liess. In allen Fällen war Saigerung vorhanden; bisweilen traten sogar zwei Schichten auf. Die Bildung von $SbTl_3$ aus den festen Stoffen geht natürlich ziemlich langsam vor sich. Koppel.

1167. Petrenko, G. J. — *„Über die Legierungen des Silbers mit Thallium, Wismut und Antimon. (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen, XXXII.)“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 133—144, 1906.

I. Silber-Thallium.

Silber und Thallium bilden keine Verbindungen miteinander. Die Schmelzpunktslinie ihrer Legierungen besteht demnach nur aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkte bei 287° und 97,2 Gew.-Proz. Thallium schneiden. Aus allen Schmelzen von 0—97,5 % Thallium scheiden sich Silber-Mischkristalle aus, die im Maximum 10 % Tl enthalten. Demnach sind Legierungen mit 0—10 % Tl völlig homogen, die Thallium reicheren zeigen Eutektikum neben Mischkristallen. Aus Schmelzen mit mehr als 97,5 % Tl scheidet sich reines β-Thallium ab.

II. Silber-Wismut.

Auch dieses Metallpaar bildet keine Verbindungen und seine Erstarrungsverhältnisse sind denen von Ag-Tl ganz analog. Der eutektische Punkt liegt bei 97,5 % Ag und 262°; aus allen wismutärmeren Schmelzen scheiden sich primär Silber-Mischkristalle mit höchstens 5 % Bi ab. Der zu diesen Mischkristallen gehörende Schmelzlinienast ist merkwürdigerweise z. T. konkav. Die Struktur der Legierungen ist von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig, entspricht aber bei langsamer Kühlung dem angegebenen Befund.

III. Silber-Antimon.

Die älteren Angaben über diese Legierungen sind sehr widerspruchsvoll. Die Bestimmung der Schmelzpunktslinie durch Aufnahme der Abkühlungskurven liess zunächst auf die Existenz einer Verbindung Ag_3Sb schliessen.

Der Schmelzpunkt des Silbers 961,5° wird durch Antimonzusatz stark herabgedrückt bis 560° bei 27 % Sb. Auf diesem Ast scheiden sich Silber-Mischkristalle mit höchstens 15 % Sb aus. Bei weiterem Antimonzusatz (bis 45 % Sb) sinkt der Schmelzpunkt weiter bis zu einem eutektischen Punkt bei 485°, wobei primär Ag_3Sb abgeschieden wird. Dies zerfällt bei 560° in gesättigte Mischkristalle (15 % Sb) und Schmelze. Vom eutektischen Punkt (485°) an steigt bei weiterem Antimonzusatz die Schmelzlinie wieder und Antimon selbst wird (bis zu seinem Schmelzpunkt) primärer Bodenkörper. Die Untersuchung des Kleingefüges bestätigt die aus der thermischen Analyse gezogenen Schlüsse. Koppel.

1168. Vogel, R. — *„Über die Legierungen des Goldes mit Wismut und Antimon. (Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen, XXXIII.)“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 145—157, 1906.

I. Gold-Wismut.

Die Frage nach der Existenz chemischer Verbindungen dieser Metalle war bisher nicht entschieden. Die thermische Analyse ergibt keine Andeutung einer Verbindung; vielmehr besteht die Schmelzpunktslinie aus

zwei fast geradlinigen Ästen, die sich bei 82 % Wismut und 240° in einem eutektischen Punkte schneiden. Aus den Schmelzen von 0—82 % Bi scheidet sich nicht reines Gold, sondern ein Mischkristall ab, der höchstens 4 % Wismut enthält; aus wismutreicheren Schmelzen kristallisiert zuerst reines Wismut (vgl. die Photographien des Kleingefüges im Original).

II. Gold-Antimon.

Nach der thermischen Analyse bilden diese beiden Metalle die Verbindung $AuSb_2$. Durch Zusatz von Antimon wird der Schmelzpunkt des Goldes (1064°) stark erniedrigt bis zu einem eutektischen Punkt bei 24 % Sb und 360°; aus allen antimonärmeren Schmelzen scheidet sich zuerst reines Gold ab. Aus Schmelzen mit mehr als 24 % Sb kristallisiert zuerst $AuSb_2$ aus, wobei die Schmelzlinie mit zunehmendem Antimongehalt bis zum Schmelzpunkt von $AuSb_2$ bei 460° steigt (55 % Sb in der Schmelze). Dicht hinter diesem Schmelzpunkt setzt ein neuer Zweig der Schmelzlinie an, der primärer Abscheidung von Antimon entspricht und von 460° bis zum reinen Schmelzpunkt des reinen Antimons (631°) geht.

Die Verbindung $AuSb_2$ ist härter als ihre Komponenten und ausserordentlich spröde.

Die Untersuchung des Kleingefüges (vgl. die Tafel im Text) bestätigte die Folgerungen aus der thermischen Analyse.

Bemerkenswert ist, dass Wismut und Antimon sich nach dieser Untersuchung in bezug auf ihre Verbindungsfähigkeit gegen Gold verschieden verhalten.

Koppel.

1169. Mathewson, C. H. — *„Natrium-Blei-, Natrium-Kadmium-, Natrium-Wismut- und Natrium-Antimonlegierungen.“* (Metallogr. Mitt. a. d. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Göttingen, XXXIV.) ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 171—198, 1906.

Trotzdem bereits eine grössere Anzahl ausführlicher Untersuchungen über Legierungen des Natriums vorhanden sind, war eine Neubearbeitung des Gebietes notwendig, weil sich die Zusammensetzung der Natriummetallverbindungen aus den vorhandenen Angaben nicht mit Sicherheit ermitteln liess. Es wurden überall die Schmelzlinien der Legierungen festgestellt und die Prinzipien der thermischen Analyse von Tammann angewendet.

I. Natrium-Blei.

Die Schmelzpunktslinie zeigt 4 Maxima, aus denen die Existenz der Verbindungen Na_4Pb (Smp. 386°), Na_2Pb (Smp. 405°), NaPb (Smp. 367°), Na_2Pb_5 (Smp. 319°) folgt.

Über die Lage der zwischen den einzelnen Ästen der Schmelzkurve liegenden eutektischen Punkte gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Bodenkörper	Eutektischer Punkt	Gew.-% Na der Schmelze
Na_4Pb + NaPb	373°	25,8
Na_2Pb + NaPb	329°	13,6
NaPb + Na_2Pb_5	301°	6,2
Na_2Pb_5 + Pb	307°	2,7

Na_4Pb und Na_2Pb bilden miteinander Mischkristalle und auch aus den bleireichsten Schmelzen scheidet sich nicht reines Blei ab, sondern Mischkristalle mit höchstens 4,1 Atomproz. Na.

Legierungen mit mehr als 50 Atomproz. Na oxydieren sich schneller als reines Natrium. Soweit eine Prüfung des Kleingefüges möglich war, bestätigte sie die Ergebnisse der thermischen Analyse.

II. Natrium-Kadmium.

Zwei Maxima der Schmelzlinie beweisen die Existenz der Verbindungen $NaCd_2$ (Smp. 385 °) und $NaCd_5$ (Smp. 360 °). Für die eutektischen Punkte wurden folgende Lagen ermittelt.

Bodenkörper	Eutektischer Punkt	Gew.-% Na der Schmelze
$Na + NaCd_2$ (A)	95 °	96,1
$NaCd_2 + NaCd_5$ (E)	346 °	5,2
$NaCd_5 + Cd$ (G)	285 °	1,2

Die von dem (natriumreicheren) eutektischen Punkt A ($Na + NaCd_2$) nach dem Schmelzpunkt $NaCd_2$ (385 °) verlaufende Schmelzlinie besteht eigentümlicherweise aus 3 Teilen:

1. einem normal von 95 ° (96,1 % Na) bis 330 ° (ca. 32 % Na) ansteigendem Ast,
2. einer Horizontalen (von 32—24 % Na oder 70—60 Atomproz. Na) und
3. einem bis 385 ° wieder ansteigenden Ast.

Die Horizontale bei 330 ° wird durch das Auftreten zweier flüssiger Schichten (mit 60 resp. 70 Atomproz. Na) bedingt. Die Schmelzen der Verbindungen $NaCd_2$ und Na sind also nur teilweise mischbar.

Eine genaue Untersuchung des Kleingefüges der Legierungen war nicht möglich. $NaCd_2$ und $NaCd_5$ sind härter als Kadmium, beide werden von feuchter Luft nicht, wohl aber von absolutem Alkohol angegriffen.

III. Natrium-Wismut.

Die beiden Metalle bilden die Verbindungen Na_3Bi (Smp. 775 °) und NaBi (nicht unzersetzt schmelzbar). Der eutektische Punkt ($Na—Na_3Bi$) liegt sehr nahe am Schmelzpunkt von Natrium (97,5 °). Von hier steigt die Schmelzlinie bis zum Schmelzpunkt von Na_3Bi (775 °) und fällt bei weiterem Wismutzusatz bis 445 °, wo primär die neue Kristallart NaBi zuerst auftritt. Bei 445 ° setzt demnach mit einem Knick ein neuer Ast der Schmelzlinie ein, der bis zum eutektischen Punkt NaBi + Bi bei 218 ° (78 Atomproz. Bi) sinkt; auf diesem Ast ist die primäre Ausscheidung NaBi. Vom eutektischen Punkt bei 218 ° steigt (in den Schmelzen mit 78—100 Atomproz. Wismut) die Schmelzlinie bis zum Wismutschmelzpunkt. Bodenkörper ist primär reines Wismut. Die Untersuchung des Kleingefüges bestätigte die Ergebnisse der thermischen Analyse.

IV. Natrium-Antimon.

Die beiden Metalle vereinigen sich zu den Verbindungen Na_3Sb (Smp. 856 °) und NaSb (Smp. 465 °).

Demnach zeigt die Schmelzlinie zwei gut eingeprägte Maxima bei 856 ° und 465 °. Der eutektische Punkt Na_3Sb + NaSb liegt bei ca. 44,5 Atomproz. Sb und 435 °; der eutektische Punkt NaSb + Sb liegt bei 60,6 Atomproz. Sb und 400 °. Aus Schmelzen mit mehr als 60,6 Atomproz. Antimon scheidet sich dieses primär ab.

NaSb hat die Farbe des Antimons; Na_3Sb ist tiefblau und härter als NaSb.

V. Verbindungsfähigkeit des Natriums mit Metallen.

In der Gruppe Mg—Zn—Cd—Hg steigt die Mischbarkeit und die Verbindungsfähigkeit mit Natrium mit dem Atomgewicht; dieselbe Regel gilt wahrscheinlich für die Gruppe Al—Ga—Jn—Tl. Für die folgenden Gruppen des periodischen Systemes trifft sie dagegen nicht zu. Dafür tritt dann eine gewisse Regelmässigkeit der Verbindungstypen auf; z. B. herrschen bei Zinn und Blei die Typen Na_4R, Na_2R, NaR, während bei As, Sb und Bi nur die Typen Na_3R und NaR existenzfähig scheinen. Koppel.

1170. Lewis, Gilbert N. — „*Concerning Silver Oxide and Silver Suboxide.*" Journ. Amer. Chem. Soc., 28, p. 139—158, 1906.

Le Chatelier showed that above 300° the decomposition of silver oxide could be stopped, and the silver made to reoxidize, by increasing the pressure of the oxygen. In the present investigation the exact pressure at which oxygen exists in equilibrium with both silver and silver oxide was determined for three temperatures, 302°, 325° and 445°. At each temperature a different manometric method was employed, and in every case the equilibrium was approached from both sides. At 302° the final pressure was reached after the oxide had been heated six days, at 445°, after twenty minutes. The true decomposition pressures at the three temperatures are 20,5, 32 and 207 atmospheres, respectively.

Guntz in similar experiments concluded that he was dealing with an equilibrium, not between silver, silver oxide and oxygen, but between silver, silver suboxide and oxygen. This conclusion is shown to be probably erroneous, for in three different ways the absence of silver suboxide in all the present experiments is proved.

The observed change of decomposition pressure with the temperature is in exact accordance with the equation of van't Hoff, and by means of this equation the heat of formation of silver oxide is calculated to be 6400 small calories. Five independent determinations of this quantity at ordinary temperatures are discussed and their average found to be 6340 cal. This agreement shows that the silver oxide taking part in the reaction at high temperatures is identical with that which exists at room temperature. Hence it is possible to calculate thermodynamically from the above data the decomposition pressure of silver oxide at 25°, namely 5×10^{-4} atm. With the aid of this value it is possible to determine the potential of the oxygen electrode, as is shown in the paper No. 1120. Author.

1171. Joseph, A. F. — „*Reciprocal Displacement of Acids in Heterogeneous Systems.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 823—832, 1906.

Determinations were made of the extent to which equivalent weights of the nitrates of sodium, potassium and strontium were converted into chlorides on being evaporated with x equivalents of hydrochloric acid, and also of the extent to which the corresponding chlorides were converted into nitrates on evaporation with nitric acid. On plotting y (the amount of salt converted) against log x it was found that the curve obtained was approximately a straight line for the greater part of its length, becoming convex to the axis of x when the higher values of y were reached.

The equation

$$y = a \log_{10} x + b,$$

— where a and b are constants depending on the particular acid and salt used, — holds good for a considerable range of values of x.

The constants a and b increase and decrease simultaneously with the ratio of the solubilities of the two salts concerned.

The ratio a : b is in each of the six cases examined nearly 2 : 1. Hence the six equations can be approximately represented by

$$y = b\,(2 \log_{10} x + 1) \text{ or } y = b \log_{10} x^2,$$

which contains only one constant dependent on the nature of the metallic radicle.

In the case of hydrochloric acid acting on nitrates the following figures show the manner in which the value of b follows that of the solubility ratio.

Salts	Solubility ratio	b
Sodium nitrate : chloride	2,52	0,372
Potassium nitrate : chloride . . .	2,3	0,273
Strontium nitrate : chloride . . .	0,79	0,139

E. W. Lewis.

1172. Denison, R. B. and **Steele,** B. D. — „*A New Method for the Measurement of Hydrolysis in Aqueous Solution based on a Consideration of the Motion of Ions.*“ Trans. Chem. Soc., 89, p. 999—1013, 1906.

The method now described has been developed by the authors from observations made during their work on „ionic velocities“ (Phil. Trans., 205, A, p. 449, 1906). It was noticed repeatedly that when certain salts were employed as indicators there was a constant retardation of the margin under observation, and this retardation was traced in a number of cases to the fact that the indicators in question were partly hydrolysed. The authors now show how this principle may be developed into one of the most accurate and convenient methods for determining the degree of hydrolysis of salts, and that the method can be extended to determine the concentration of given ions in complex mixtures, provided that these ions fulfil the conditions on which the method depends.

The hydrochlorides of aniline, ortho-toluidine and para-toluidine were submitted to measurement, for the purpose of testing the method, and the values found for the hydrolysis constants of the three salts at 18 ⁰ and 25 ⁰ respectively are given in the following table, side by side with Bredig's values at 25 ⁰.

Salt	Denison and Steele 18 ⁰	Denison and Steele 25 ⁰	Bredig (25⁰)
o-Toluidine hydrochloride . . .	46×10^3	$29{,}6 \times 10^3$	29×10^3
p- „ „ . . .	256×10^3	186×10^3	132×10^3
Aniline hydrochloride	$61{,}9 \times 10^3$	$43{,}6 \times 10^3$	41×10^3

Although there is apparently considerable discrepancy between Bredig's value for p-toluidine and that of the authors, it is pointed out that the difference between the two constants represents only a difference between 1,55 per cent. and 1,33 per cent. for the degree of hydrolysis of the salt.

E. W. Lewis.

1173. Bach, A. — *„Peroxydasen als spezifisch wirkende Enzyme."* Chem. Ber., 39, p. 2116—2129, 1906.

Die Untersuchungen des Verf. ergaben, dass die spezifische Wirkung der Tyrosinase, die darin besteht, dass sie weder Phenole noch aromatische Amine oxydiert, sondern nur Tyrosin, ihren Grund hat, in der spezifischen Natur ihrer Peroxydase. Es scheint ganz allgemein für die spezifische Wirkung der Oxydationsfermente die spezifische Natur der betreffenden Peroxydase massgebend zu sein. R. Kremann.

Elektrochemie.

1174. Lewis, Gilbert N. and **Wheeler,** Plumer. — *„The Electrical Conductivity of Solutions in Liquid Iodine."* Proc. Amer. Acad., 41, p. 419—432, 1906.

Potassium iodide dissolves freely in liquid iodine and the solution thus formed conducts the electric current. This conductivity was investigated at temperatures between 120° and 160° with solutions ranging in concentration from 0.01 g. to 30 g. of potassium iodide per 100 g. iodine. The molecular conductivity in dilute solutions increases linearly with the concentration, at higher concentrations it reaches a maximum and then decreases with further increase of concentration. The specific conductivity of the concentrated solutions is as high as that of the best conducting aqueous solutions.

The increase in molecular conductivity with the concentration, observed in the dilute solutions, has been found in numerous other non-aqueous solutions, and it is shown that this is probably an extreme manifestation of the phenomenon that is observed in the case of aqueous solutions of strong electrolytes. In the latter case also the molecular conductivity increases with the concentration more rapidly than was to be expected. A general theory of this abnormal behavior is offered by the authors. This theory is based on the assumption that the dissociating power of a solvent is changed by the solute and that this change is greater the greater the difference between the solvent and solute as regards their character as „electrophiles".

The temperature coefficient of conductivity of the solutions of potassium iodide in iodine is positive in the concentrated solutions, is zero when the solution contains 3 g. of iodide to 100 g. of iodine and is negative in more dilute solutions. This phenomenon, together with the somewhat metallic appearance of the solutions, and the fact that there is no polarization in the conductivity cell with a direct current, suggests that the conductivity is partly metallic, partly electrolytic, but sufficient evidence to decide this point is lacking.

Iodine purified in the ordinary way by repeated sublimation has in the fused state a specific conductivity of about 3×10^{-5}. This conductivity was not diminished by further resubliming the iodine in quartz vessels in a vacuum. Therefore in all probability pure iodine possesses a conductivity of its own. Author (Lewis).

1175. Ruppin, E. — *„Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Meerwassers."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 190—194, 1906.

Es wurde an Meerwasser von ca. 7—42 ‰ Salzgehalt bei 0°, 15° und 25° das elektrische Leitvermögen λ bestimmt. Die Messungen lassen

sich durch die folgenden Formeln wiedergeben, in denen S den Salzgehalt in $^0/_{00}$ bedeutet

$$\lambda_0 = 0{,}0_3978\ S - 0{,}0_5596\ S^2 + 0{,}0_7547\ S^3$$
$$\lambda_{15} = 0{,}0_21465\ S - 0{,}0_5978\ S^2 + 0{,}0_7876\ S^3$$
$$\lambda_{25} = 0{,}0_21823\ S - 0{,}0_41276\ S^2 + 0{,}0_61177\ S^3.$$

Hieraus hat der Verf. eine von 5 zu 5 $^0/_{00}$ fortschreitende Tabelle (bis 40 $^0/_{00}$) berechnet. Mit Hilfe geeigneter Temperaturkoeffizienten lässt sich die bei beliebiger Temperatur gemessene Leitfähigkeit auf 15° reduzieren. Sie kann sodann zur Ermittelung des Salzgehaltes dienen, obwohl die Resultate weniger genau sind als direkte Titrationen.

Koppel.

1176. Crichton, D. C. — „*Electrolysis of Potassium Ethyl Dipropylmalonate.*" Trans. Chem. Soc., 89. p. 929—935, 1906.

The principle reactions which take place during the electrolysis of potassium ethyl dipropylmalonate are represented by the following equations:

1. $2\ CO_2Et \cdot CPr_2 \cdot CO_2' = CO_2Et \cdot CPr_2 \quad CPr_2 \cdot CO_2Et + 2\ CO_2.$
   Tetrapropylsuccinic ester
2. $CO_2Et \cdot CPr_2 \cdot CO_2' + OH' = CO_2Et \cdot CPr_2 \cdot OH + CO_2.$
   Dipropylglycollic ester
3. $2\ CO_2Et \cdot CPr_2 \cdot CO_2'$
   $= CO_2Et \cdot CPr : CH \cdot Et + CO_2Et \cdot CPr_2H + 2\ CO_2.$
   α-Propyl-β-ethylacrylic ester — Dipropylacetic ester

Of the products the latter two were not isolated in the pure state, but satisfactory indications of their presence were obtained.

E. W. Lewis.

Photochemie einschl. Photographie.

1177. Hertzsprung, Ejnar. — „*Über die optische Stärke der Strahlung des schwarzen Körpers und das minimale Lichtäquivalent.*" ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. IV, p. 43—54, 1906.

Der Verf. hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, die Energieverteilung im sichtbaren normalen Gitterspektrum des schwarzen Körpers für 10 Werte von $\frac{c_2}{T}$ zwischen $\frac{c_2}{T} = 20$ bis $\frac{c_2}{T} = 1$ nach der Planckschen Formel zu berechnen und in einer Tabelle mitzuteilen. Er gibt ferner auf Grund der Untersuchungen von A. König, Abney und Festing usw. eine Zusammenstellung der spektralen Helligkeitsfaktoren für die oberhalb des Purkinjephänomens gelegenen Intensitätsstufen und berechnet schliesslich die Helligkeitsverteilung in einem prismatischen Spektrum.

Aus den für das normale Spektrum erhaltenen Energie- und Helligkeitswerten hat Verf. die Flächenhelligkeit J des schwarzen Körpers für verschiedene Temperaturen ermittelt. Die Resultate führen zu der Formel

$$\log J = 17{,}56 - 0{,}92 \left(\frac{c_2}{T}\right)^{0{,}93},$$

welche sich von der Wienschen Gleichung dadurch unterscheidet, dass der Exponent statt 1 den Wert 0,93 hat.

K. Schaum hatte (ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. II, p. 389—399, 1904) die Frage diskutiert, welches „minimale Lichtäquivalent" der Berechnung des „Wirkungsgrades" von Leuchtquellen zu Grund gelegt werden solle. Der Verf. stellt folgende Betrachtungen an:

Wäre unser Auge nur für Licht von der Wellenlänge λ' empfindlich, so ergäbe sich der $\frac{c_2}{T}$-Wert, welcher dem minimalen Lichtäquivalent entspräche, auf Grund der Stefanschen und der Planckschen Formeln durch die Beziehung

$$d \frac{\left(\frac{c_2}{T}\right)^4}{\left(e^{\frac{c_2}{T\lambda'}} - 1\right)} : d\left(\frac{c_2}{T}\right) = 0,$$

woraus

$$\frac{c_2}{T} = 3{,}921\ \lambda',$$

und wenn $\lambda' = 0{,}55\ \mu$ gesetzt wird,

$$\frac{c_2}{T} = 2{,}16$$

folgt. Falls die gesamte Energie des schwarzen Körpers bei diesem $\frac{c_2}{T}$-Wert in Form von Strahlung der Wellenlänge $0{,}55\ \mu$ aufträte, so würde die Flächenhelligkeit den 7fachen Betrag erreichen; wäre $\frac{c_2}{T} = 7{,}65$ (Hefnerlampe), so erhielte man unter dieser Bedingung die 715fache Helligkeit.

Das thermische Lichtäquivalent für die Hefnerkerze monochromatischer Strahlung ($\lambda = 0{,}55\ \mu$) würde ca. 3×10^{-8} g-cal./sek. cm² betragen. Verf. schlägt vor, diese Grösse, welche von willkürlichen Annahmen über die Grenzen des sichtbaren Spektrums frei ist, als „minimales Lichtäquivalent“ zu bezeichnen. K. Schaum.

1178. Foster, G. W. A. — „*The Action of Light on Potassium Ferrocyanide.*“ Trans. Chem. Soc., 89, p. 912—920, 1906.

The experiments described in the paper are a continuation of those mentioned by Haber (ZS. f. Elektrochem., 10, p. 847, 1905) in his note to the Bunsen Gesellschaft in 1905. In presence of light neutral or alkaline solutions of potassium ferrocyanide slowly precipitate ferric hydrate. In absence of light the precipitation does not occur. In addition to the ordinary dissociation of

$$K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows 4\,K^{\cdot} + Fe(CN)_6'''',$$

to the occurrence of which light is not necessary, Haber has suggested that light effects the following dissociation, which is reversed in absence of light,

$$Fe(CN)_6'''' \underset{\text{dark}}{\overset{\text{light}}{\rightleftarrows}} Fe^{\cdot\cdot} + 6\,CN';$$

the iron-ions set free are precipitated as ferric hydroxide, or, in presence of alkaline sulphide (cf. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [VII], 21, p. 204, 1900), as ferrous sulphide.

The experimental values obtained by the author for the ratio

$$Fe : (CN)$$

are considerably below the theoretical value of 1 : 6, owing to the oxidation of the cyanide, in presence of light, to cyanate and polymerides.

An intense supply of ultra-violet light was obtained by the use of a water-cooled mercury vapour lamp of quartz, working with a current of 5—6 amperes at 240—250 volts. E. W. Lewis.

1179. Stewart, A. W. and **Baly,** E. C. C. — „*The Relation between Absorption Spectra and Chemical Constitution. Part IV. The Reactivity of the Substituted Quinones.*“ Trans. Chem. Soc., 89, p. 618—631, 1906. (For Abstracts of Parts I, II and III cf. This Review, III, p. 432, 433.)

In the present paper the authors have studied the effect of substitution in the quinone molecule upon its absorption spectra, and explain the effect which such substitution produces in the following way:

1. Substitution tends to diminish the possibility of potential tautomerism and thus indirectly renders „isorropesis“ (cf. This Review, III, p. 432) less frequent.
2. By unevenly loading the ring substitution produces in benzoquinone a greater tendency to assume the benzenoid form; thus, in another way, diminishing the possibility of isorropesis taking place.
3. Halogen substituents have more effect on the isorropic process than methyl groups, owing to their unsaturated character, which affects the vibrations of the ring. E. W. Lewis.

1180. Baly, E. C. C., **Marsden,** E. G. and **Stewart,** A. W. — „*The Relation between Absorption Spectra and Chemical Constitution. Part V. The iso-Nitroso-compounds.*“ Trans. Chem. Soc., 89, p. 966—982, 1906.

The authors point out that a similar condition exists in the isonitroso-compounds, to that which obtains in compounds containing two adjacent carbonyl groups (cf. Trans. Chem. Soc., 89, p. 502, 1906; This Review, Bd. III, No. 918).

Observations of their absorption spectra point to the constitution

$$\begin{array}{c} R\cdot C:O \\ | \\ R\cdot CH\cdot NO \end{array}$$

for the free substances, but indicate that in presence of sodium hydroxide an equilibrium mixture is obtained of the two isodynamic forms

$$\begin{array}{c} R\cdot C:O \\ | \\ R\cdot CNa\cdot NO \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{c} R\cdot C:O \\ | \\ R\cdot C:N\cdot ONa. \end{array}$$

Isorropesis then takes place between the two groups

$$>C:O \text{ and } >C:N.$$

actuated by the tautomeric process, and results in the production of an absorption band in the blue region of the spectrum, and of the yellow colour of the alkaline solution. E. W. Lewis.

1181. Baly, E. C. C. and **Tuck,** W. B. — „*The Relation between Absorption Spectra and Chemical Constitution. Part VI. The Phenyl Hydrazones of Simple Aldehydes and Ketones.*“ Trans. Chem. Soc., 89, p. 982 to 998, 1906.

From a spectrographic study of the compounds concerned the authors draw the following conclusions:

1. The phenylhydrazones of acetaldehyde, propylaldehyde, acetone, diethylketone, and acetophenone on exposure to light change into the azo-compounds
$$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(Me)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(Me)_2.$$
2. This change is retarded by the presence of acetic acid and by the substitution of bromine in the phenylhydrazine nucleus.

3. The phenylhydrazones of the three nitrobenzaldehydes exist partly or entirely in the quinonoid form

$$\begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!\!>N : C_6H_4 : C : N \cdot NHC_6H_5.$$

4. Paranitrophenylhydrazine and its acetone derivative exist also in the quinonoid form

$$\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}\!\!\!>N : C_6H_4 : N \cdot NH_2 \text{ and } \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}\!\!\!>N : C_6H_4 : N \cdot N : C(Me)_2.$$

E. W. Lewis.

1182. Miethe, A. — „*Über die Färbung von Edelsteinen durch Radium.*“ Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 633—638, 1906.

Färbungen anorganischer Substanzen durch Kathoden- und Radiumstrahlen sind seit längerer Zeit mehrfach beobachtet worden. Glas färbt sich durch Bestrahlung braun oder violett, Chlornatrium graubraun, Chlorkalium bräunlich bzw. gelb. Danach lag es nahe, die natürlichen, durchsichtigen Mineralien, welche zu Schmucksteinen Verwendung finden, einer Bestrahlung auszusetzen, wie es bereits Crookes mit dem Diamanten versucht hatte. Der Verf. unternahm dies, indem er eine grössere Zahl Edelsteine bekannter Herkunft zwischen zwei mit Aluminiumfolie verschlossene Döschen legte, die entweder 4 g eines stark radioaktiven Baryumpräparates oder 60 mg reinstes Radiumbromid enthielten. Die Versuche ergaben, dass eine grosse Zahl der untersuchten Edelsteine durch kürzere oder längere Bestrahlung ihre Farbe ändern. Gemeinsame Gesichtspunkte liessen sich zwar vorerst nicht ermitteln, es konnte aber doch festgestellt werden, dass die Färbung wesentlich bei hellen Steinen leicht und auffällig geändert wird, während stark gefärbte Mineralien geringe oder gar keine Beeinflussung zeigen. Verf. vermutet, dass sich dies vielleicht verwerten liesse, um auf die Natur der Färbungen solcher heller Mineralien einen Schluss zu ziehen, bei denen sich ein färbendes Prinzip chemisch nicht nachweisen lässt. Untersucht wurden Diamant, Korund, Beryll, Topas, Chrysoberyll, Turmalin und Quarz, jedes in möglichst verschiedenen Modifikationen. Ein farbloser Diamant von Borneo zeigte z. B. nach 14 tägiger Bestrahlung leuchtendes Zitronengelb und konnte auch durch starkes Erhitzen nicht wieder völlig entfärbt werden. Die verschieden gefärbten Varietäten des Korund verhielten sich sehr verschieden. Während hellblaue oder farblose Saphire aus Ceylon schon nach zwei Stunden eine deutliche Farbenänderung aus Grün in helles Gelb und schliesslich in tiefes Goldgelb erfahren, bleiben dunkle Saphire aus Siam, Australien, Colorado unverändert; ebenso konnte an rotem Korund (Rubin) aus Siam nie Farbenänderung wahrgenommen werden. Turmalin lässt am deutlichsten die Tatsache beobachten, dass dunkle Sorten, seien sie grüne oder dunkelrote aus Brasilien, tiefgrüne aus Amerika oder gelbgrüne aus Russland, keinerlei Farbenänderung ergeben, während farblose Exemplare schön grüne oder rote Färbung annehmen. Die Versuche sollen fortgesetzt werden, insbesondere will Verf. das Verhalten der Saphire genauer verfolgen.

A. Becker.

1183. Giesel, F. — „*Über das Spektrum des Heliums aus Radiumbromid.*“ Chem. Ber., 39, p. 2244, 1906.

Der Verf. teilt zwei photographische Aufnahmen von Helium, wie es

aus Radiumemanation gebildet wird, mit. Bei einer derselben sind 13 Linien des Heliums gut zu identifizieren; nämlich:

λ: 587,6, 504,8, 501,5, 492,2, 471,3, 447,2, 438,8, 414,4, 412,1, 402,6, 396,5, 388,9, 381,9.

R. Kremann.

1184. Hertzsprung, Ejnar. — „*Zur Strahlung der Sterne.*" ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 429—442, 1906.

Die interessanten Ausführungen des Verfs. über den Zusammenhang zwischen Sterngrösse, Spektralklasse, Farbe und Eigenbewegung der Fixsterne und die daraus z. B. für die Entwickelungsgeschichte derselben gezogenen Schlüsse können nicht im Auszug wiedergegeben werden.

K. Schaum.

1185. Hertzsprung, Ejnar. — „*Eine Annäherungsformel für die Abhängigkeit zwischen Beleuchtungshelligkeit und Unterschiedsempfindlichkeit des Auges.*" ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. III, p. 468—472, 1906.

Die vom Verf. aufgestellte parabolische Gleichung gestattet die von A. König für verschiedene Helligkeitsstufen ermittelten Werte der Unterschiedsempfindlichkeit des Auges genau darzustellen (abgesehen von den in nächster Nähe der Reizschwelle gefundenen Zahlen).

K. Schaum.

Chemie.

1186. Flürscheim, B. — „*Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 2015—2017, 1906.

Der Verf. weist darauf hin, dass die Wernersche Ansicht über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen (cf. Physikal.-chem. Centralbl., Bd. III, No. 995) nicht neu ist, sondern von Claus vor 25 Jahren ausgesprochen wurde. (Chem. Ber., Bd. 14, p. 432, 1881.)

R. Kremann.

1187. van Bemmelen, J. M. — „*Die Absorptionsverbindungen. IX. Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikationen der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure).*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 125—147, 1906.

Das aus Zirkonsalzlösungen durch Ammoniak gefällte Zirkonhydroxyd ist nicht als ein echtes Hydrat zu betrachten, sondern als eine Absorptionsverbindung, da sein Wassergehalt (allerdings nicht völlig reversibel) von der Dampfspannung in seiner Umgebung abhängig ist. Auch das durch Entwässern erhaltene Produkt ist kein echtes Hydrat. Die von Ruer (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 297) beschriebene Metazirkonsäure muss als ein modifiziertes Zirkonhydroxyd, also gleichfalls als Absorptionsverbindung aufgefasst werden.

An Hand dieser Beispiele verbreitet sich der Verf. sehr eingehend über den Unterschied kristallisierter umkehrbarer und nicht umkehrbarer chemischer Hydrate von den kolloidalen Oxyden und Hydroxyden, den Hydrosols und Hydrogels. Eine auszugsweise Wiedergabe dieser jetzt fast allgemein anerkannten Betrachtungen ist nicht erforderlich.

Koppel.

1188. Pélabon, H. — „*Sur les sulfures, séléniures et tellurures d'étain.*" C. R., t. 142, p. 1147—1149, 1906.

Étude des températures de fusion de mélanges comprenant l'étain et un métalloïde soufre, sélénium et tellure.

On trouvera au mémoire les courbes correspondants à ces mesures qui ne donnent lieu à aucune remarque générale. C. Marie.

1189. Pfeiffer, P. — *„Über eine neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1864—1879, 1906.

Bei zahlreichen Hydroxyden der Dipyridinchromreihe, z. B. der Konstitutionsformel:

$$\begin{matrix} Py_2 \\ H_2O \end{matrix} > Cr \begin{matrix} OH_2Cl \\ OH \\ OH \end{matrix}$$

tritt die Salzbildung bei Einwirkung von Salzsäure in der Weise ein, dass nicht Wasser austritt, sondern nur Salzsäure sich addiert, indem sich der Körper:

$$\begin{matrix} Py_2 \\ H_2O \end{matrix} > Cr \begin{matrix} OH_2Cl \\ OH_2Cl \\ OH_2Cl \end{matrix}$$

bildet. Erst sekundär, beim Erhitzen, spaltet dieser Körper Wasser ab, indem er in den Körper:

$$\begin{matrix} Py_2 \\ H_2O \end{matrix} > Cr \begin{matrix} OH_2Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$

übergeht.

Der oben angeschriebene Hydroxylokörper unterscheidet sich wesentlich von den eigentlichen Basen.

Das hier aufgefundene Schema der additiven Salzbildung bei einem hydroxylhaltigen Körper mit direkt an das Chromatom gebundenen Hydroxylgruppen hat sich noch in anderen Fällen realisieren lassen. Ob diese Additionsreaktion auch bei Hydroxyden anderer Schwermetalle auftritt, muss näher untersucht werden. R. Kremann.

1190. Weinland, R. F. und **Krebs,** R. — *„Über violette Chromisulfate."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 157—171, 1906.

Das normale violette Chromisulfat konnte immer nur mit 17 Molen Wasser erhalten werden. Bei Zusatz von Schwefelsäure zu Chromalaunlösungen entstehen, je nach deren Menge, entweder normales Sulfat oder saure Sulfate der Zusammensetzung

$$Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 16\,H_2O,$$
$$Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 24\,H_2O,$$
$$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2SO_4 \cdot 18\,H_2O.$$

Uber die Konstitution dieser Verbindungen vergleiche das Original. Koppel.

1191. Werner, A. und **Gubser,** A. — *„Über die Hydrate des Chromchlorids. IV. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1823—1830, 1906.

Die Verf. untersuchten das von Godefroy zuerst dargestellte Dekahydrat des Chromchlorids. Leitfähigkeitsmessungen und Titrationsversuche ergaben, dass sich zwei Chloratome in direkter Bindung mit dem Chromatom und ein Chloratom in indirekter Bindung sich befinden. Durch Verlust von vier Molekülen Wasser geht es leicht in das grüne Hexahydrat über, dem nach Werner die Konstitution

$$\left[\begin{matrix} OH_2Cl \\ OH_2Cl \end{matrix} > Cr(OH_2)_4\right]Cl.$$

zukommt.

Es sind Gründe vorhanden, dass diese vier Wassermoleküle des Dekahydrates einerseits dem komplexen Chromradikal angehören, andrerseits aber nicht direkt mit dem Chromatom vereinigt sein können. Strukturell bringen Verff. dies durch folgende Formel zum Ausdruck:

$$\begin{matrix} OH_2Cl \\ OH_2Cl \end{matrix} \!\!> Cr(OH_2 \cdot OH_2)_4.$$

R. Kremann.

1192. Pfeiffer, P. — *„Zur Kenntnis der Hydratisomerie bei Chromsalzen."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1879—1896, 1906.

Der Verf. beschreibt zwei isomere Bromide der Zusammensetzung:

$$CrBr_3 + 2\,Py + 6\,H_2O,$$

von denen das eine, violettrot, die Konstitutionsformel:

$$[CrPy_2(OH_2)_4]Br_3 \cdot 2\,H_2O,$$

das andere, grasgrün, die Konstitutionsformel:

$$[CrPy_2(OH_2)_2Br_2]Br \cdot 4\,H_2O$$

besitzt. Beim Erhitzen geht das violette Salz in das grasgrüne über, indem die zwei Bromatome infolge ihrer Tendenz, in direkte Bindung mit dem Chromatom zu gelangen, zwei intraradikale Wassermoleküle aus dem komplexen Radikal verdrängen, die dann aber nicht aus dem Molekül austreten, sondern in einer andersartigen, weniger stabilen Bindungsform noch in demselben verbleiben.

Einen ganz analogen, gleichfalls typischen Fall von Hydratisomerie findet Verf. bei den Chloriden

$$CrCl_3 + 2\,Py + 2\,H_2O.$$

Aus dem violettroten Tetraaquochlorid

$$[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3,\ 2\,H_2O$$

erhält man durch Erhitzen im geschlossenen Rohr ein grasgrünes Dichlorochlorid $[CrPy_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$.

Neben diesem leicht löslichen Salze bildet sich hierbei auch ein sehr schwer lösliches, gelbgrünes Salz. Beide besitzen gleiche empirische Zusammensetzung, unterscheiden sich aber ganz wesentlich und charakteristisch in ihren chemischen Eigenschaften. Diesem letzteren Salz kommt nach Verf. die Konstitutionsformel:

$$[CrPy_2(OH_2)Cl_3]H_2O$$

zu. R. Kremann.

1193. Eydman, jr. F. H. — *„Sur la colorimétrie et sur une methode pour déterminer la constante de dissociation des acides."* Recueil Trav. Chim. d. Pays-Bas etc., 25, p. 83—95, 1906, mit 1 Taf.

Diese Abhandlung ist schon früher nach einer Mitteilung in der Kgl. Akad. zu Amsterdam referiert (vgl. dies. Centralbl., Bd. II, p. 665).

G. L. Voerman.

1194. Dedichen, G. — *„Affinitätsgrössen einiger cyklischer Basen."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 1831—1895, 1906.

Der Verf. untersuchte Repräsentanten der Glyoxalin-, Pyrazol-, Triazol- und Dihydrotetrazingruppe.

Der Referent glaubt, sich seiner Aufgabe am besten zu erledigen durch zahlenmässige Wiedergabe der Werte der Affinitätskonstanten der untersuchten Basen, die teils durch Leitfähigkeitsmessung, teils durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit, teils — insbesondere bei sehr kleinen Werten der Affinitätskonstante — nach der Methode der Löslichkeitserhöhung von Löwenherz bestimmt wurden.

1. Glyoxalinbasen.

Glyoxalin $\begin{array}{l} CH-NH \\ \cdot\cdot \\ CH-N \end{array} > CH$ $1{,}2 \times 10^{-7}$.

μ-Methylglyoxalin $\begin{array}{l} CH-NH \\ \cdot\cdot \\ CH-N \end{array} > C \cdot CH_3$ $1{,}3 \times 10^{-6}$.

μ-Äthylglyoxalin $\begin{array}{l} CH-NH \\ \cdot\cdot \\ CH-N \end{array} > C \cdot C_2H_5$ $1{,}0 \times 10^{-6}$.

N-Methylglyoxalin $\begin{array}{l} CH-N(CH_3) \\ \cdot\cdot \\ CH-N \end{array} > CH$ $2{,}15 \times 10^{-7}$.

N-Äthylglyoxalin $\begin{array}{l} CH-N(C_2H_5) \\ \| \\ CH-N \end{array} > CH$ $2{,}0 \times 10^{-7}$.

α-Methylglyoxalin $\begin{array}{l} \quad\;\; CH-NH \\ \quad\;\; \| \\ CH_3-C-N \end{array} > CH$ $4{,}1 \times 10^{-7}$.

Chlor-N-Methylglyoxalin $\begin{array}{l} CH-N(CH_3) \\ \| \\ CCl-N \end{array} > CH$ $1{,}7 \times 10^{-8}$.

2. Pyrazolbasen:

Pyrazol $\begin{array}{l} CH=CH \\ | \\ CH-N \end{array} > NH$ $3{,}0 \times 10^{-12}$.

3-Methylpyrazol $\begin{array}{l} \quad\;\; CH=CH \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C=N \end{array} > NH$ $3{,}6 \times 10^{-11}$.

N-Methylpyrazol $\begin{array}{l} CH=CH \\ | \\ CH=N \end{array} > N \cdot CH_3$ $1{,}1 \times 10^{-12}$.

N,3-Dimethylpyrazol $\begin{array}{l} \quad\;\; CH=CH \\ \quad\;\; | \\ CH_3 \cdot C=N \end{array} > N \cdot CH_3$ $1{,}3 \times 10^{-11}$.

N,5-Dimethylpyrazol $\begin{array}{l} \quad\;\; CH=C(CH_3) \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C=N \end{array} > NH$ $2{,}4 \times 10^{-10}$.

3. Triazole:

Triazol $CH \begin{array}{l} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NN \diagup \end{array} CH$ $2{,}0 \times 10^{-12}$.

Dimethyltriazol $CH_3C \begin{array}{l} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \cdot N \diagup \end{array} C \cdot CH_3$ $6{,}2 \times 10^{-11}$.

Diäthyltriazol $C_2H_5C \begin{array}{l} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown N \cdot N \diagup \end{array} Cl_2H_5$ $5{,}6 \times 10^{-11}$.

4. Isodihydrotetrazine:

Isodihydrotetrazin $CH \left\langle {NH \cdot N \atop N \cdot NH} \right\rangle CH$ $1{,}77 \times 10^{-12}$.

Dimethylisodihydrotetrazin $CH_3 \cdot C \left\langle {NH \cdot N \atop N - NH} \right\rangle C \cdot CH_3$ $1{,}4 \times 10^{-10}$.

Diäthylisodihydrotetrazin $C_2H_5 \cdot C \left\langle {NH \cdot N \atop N - NH} \right\rangle C \cdot C_2H_5$ $1{,}68 \times 10^{-10}$.

R. Kremann.

1195. Drugman, J. — „*The Oxidation of Hydrocarbons by Ozone at Low Temperatures.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 939—945, **1906.**

(Cf. Chem. Soc. Proc., 20, p. 127, 1904; also Schönbein, Journ. f. prakt. Chem., 105, p. 230, 1868; Otto, Ann. Chim. Phys. [VII], 13, p. 116; Harries and colleagues, Ber., 36, p. 1933, 2998 and 3658, 1903; 37, p. 612, 839 and 2708, 1904; Annalen, 343, p. 311, 1905.)

In the case of the oxidation of saturated hydrocarbons by ozone gradual hydroxylation of one carbon atom takes place, alcohol being first formed.

With unsaturated hydrocarbons the first product is an ozonide or a peroxide, and decomposition ensues at the double bond, giving products containing a smaller number of carbon atoms. E. W. Lewis.

1196. Manuelli, A. — „*Azione dello zolfo sulle soluzioni dei sali metallici.*" (Die Einwirkung des Schwefels auf Metallsalzlösungen.) Accad. dei Lincei Rend., [5] XV, p. 703, **1906.**

Erhitzt man Metallsalzlösungen mit Schwefel in einer Kohlensäureatmosphäre und in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150—180°, so beobachtet man reduzierende Wirkungen. Cuprisalze werden zu Cupro, Chromsäureverbindungen zu Chromisalzen reduziert. Ähnliche Versuche hat kürzlich Brückner (Monatshefte f. Chem., 27, 49 u. 199, 1906) angestellt, der jedoch schmelzenden Schwefel reagieren liess. Der Verf. beabsichtigt, das Studium des Schwefels auf Lösungen von Eisen-, Mangan-, Molybdän- und Wolframverbindungen fortzusetzen und in analoger Weise das Verhalten des Selens gegen Metallsalzlösungen zu studieren.

Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

H. Grossmann.

1197. Irvine, J. C. — „*Resolution of Lactic Acid by Morphine.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 935—936, **1906.**

An almost quantitative yield of l-lactic acid (showing 99 per cent. of the maximum recorded activity of that substance) was readily obtained by crystallising the morphine salt of fermentation lactic acid; the salt of the d-acid remained in solution from which it could be recovered to the extent of 50 % of the theoretical quantity in the form of the pure zinc salt.

E. W. Lewis.

1198. Angelucci, A. — „*Separazione quantitativa del radiotorio dai fanghi di Echaillon e Salins Moutiers.*" (Quantitative Abscheidung des Radiothoriums aus dem Schlamm von Echaillon und von Salins Moutiers.) Accad. dei Lincei Rend. (5), 15, p. 497—500, **1906.**

Auf die Analogie des aus dem Schlamm von Echaillon und Salins Moutiers abgeschiedenen radioaktiven Elements mit dem Radiothorium hat

bereits Blanc (Accad. dei Lincei Rend. [5], 15, p. 328—349, 1906) aufmerksam gemacht. Es gelang dem Verf. den radioaktiven Bestandteil auf folgendem Wege abzuscheiden. 100 g gut getrockneter und gepulverter Schlamm wurde mit konzentrierter Salzsäure 3 Tage bei 60—70° behandelt zur Abscheidung der Kieselsäure und unlöslicher Rückstände. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, worauf Calciumsulfat in kleinen Kristallen erhalten wurde.

Zur Befreiung von Eisen wurde das Sulfat mit 90 % Alkohol sorgfältig gewaschen und hierauf in Salzsäure gelöst. Der durch Ammoniak ausgefällte Niederschlag, welcher die radioaktive Substanz enthielt, war nur durch Spuren von Eisen verunreinigt. Thorium bleibt mit dem Kalzium in Lösung und lässt sich dann zusammen mit Ammoniumkarbonat ausfällen. Der Verf. hofft auf ähnliche Weise wie beim Schlamm aus Thoriumsalzen den radioaktiven Bestandteil isolieren zu können.

Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma.

H. Grossmann.

1199. Walbaum, H. — *„Das natürliche Moschusaroma.“* Journ. f. prakt. Chem. (2), 73, p. 488—493, 1906.

Die Ursache des Moschusgeruches war bisher unbekannt. Es gelang dem Verf. aus dem natürlichen Produkt bei Verarbeitung von 1 kg 30 g eines Ketons zu erhalten, welches einen kräftigen, aber höchst angenehmen reinen Moschusgeruch besass, der besonders angenehm in grösserer Verdünnung hervortrat (0,1—0,01 Teil in 100 Teilen 50 %igen Alkohol). Das Muskon, dessen Analyse am besten auf $C_{16}H_{30}O$ stimmte und von dem kristallisierte Derivate dargestellt wurden (Oxim- und Semikarbazon), ist der einzige Träger des eigentlichen Moschusaromas im ätherischen Moschusöl.

Es ermüdet wie Jonon die Riechnerven rasch und ist daher nach kurzer Zeit durch den Geruch nicht wahrnehmbar. Von physikalischen Konstanten wurden bestimmt: der Siedepunkt (142—143 ° bei 2 mm, 327 bis 330 bei 352 mm), das Molekulargewicht nach der Beckmannschen Siedemethode und die Molekularrefraktion. In Wasser ist das Muskon, ein farbloses dickes Öl nur sehr wenig, leicht aber in Alkohol löslich.

Der natürliche Moschusriechstoff ist nicht mit dem sogenannten künstlichen Moschus von Baur (Ber., 24, p. 2832, 1891, 31, p. 1344, 1898), dem Trinitroisobutyltoluol oder dessen Homologen identisch, hat vielmehr chemisch nichts mit ihm gemein. Es besteht nur eine gewisse Ähnlichkeit der Gerüche zweier ganz verschiedener Körper, wie sie häufiger beobachtet wird.

Lab. von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

H. Grossmann.

Varia.

1200. Vanino, L. — *„Zu der Geschichte des kolloidalen Goldes.“* Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 73, p. 575—576, 1906.

Die erste Herstellung kolloidaler Goldlösungen wird meist Faraday zugeschrieben, der den Charakter der Suspension von derartigen Lösungen erkannte.

Dies ist jedoch nicht zutreffend, da in allen alchimistischen Büchern, wie dem Conspectus chimiae von Junker, I, 882 und besonders in Macquers „chimischem Wörterbuch“ durchaus zutreffende Anschauungen über das sogenannte „trinkbare Gold“, das auch früher medizinische Anwendung

gefunden hat (Plinius Buch, 33, Kap. 25) geäussert werden. Aurum colloidale wird bisher in der Medizin nicht wie Argentum colloidale gebraucht.

H. Grossmann.

1201. v. **Konek,** F. — „*Über elektrische Elementaranalyse.*" Chem. Ber., 39, p. 2263—2265, 1906.

Im Hinblick auf die Veröffentlichung von Holde (cf. Ref. No. 1018 u. 1019, Bd. III) teilt der Verf. gleichfalls seine Erfahrungen über die elektrische Verbrennung mit, wobei er auf das lebhafteste auf die Vorteile der Heräusöfen hinweist.

R. Kremann.

1202. Dorn, E. — „*Über das Verhalten von Helium in einem Platin-Iridiumgefäss bei hohen Temperaturen.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 312, 1906.

Während sich das Helium für sehr tiefe Temperaturen als thermometrische Substanz vorzüglich bewährt, stösst seine Verwendung bei hohen Wärmegraden insofern noch auf Schwierigkeiten, als viele zur Herstellung der Gefässe benutzte Materialien bei höherer Temperatur für Helium durchlässig sind, wie z. B. das Porzellan und Quarzglas. In Platinzylindern fanden Jaquerod und Perrot bei mehrfachem Erwärmen auf etwa 1000° kaum eine Durchlässigkeit, und Verf. teilt in vorliegender Notiz Beobachtungen mit einem 0,24 mm Wandstärke besitzenden Zylinder aus Platin-Iridium mit, die ergeben, dass eine erste Erhitzung eine kleine Druckverminderung des eingeschlossenen Heliums um etwa 1,5 mm herbeiführt, dass aber dann weiteres Erhitzen auf Temperaturen über 1400° keine weitere Veränderung in der Quantität des Gases hervorruft. Es ist danach anzunehmen, dass Helium in Platiniridium sich als thermometrische Substanz auch bei hohen Temperaturen wird verwenden lassen.

A. Becker.

1203. Perkin sen., W. H. — „*An Improved Apparatus for Measuring Magnetic Rotations and Obtaining a Sodium Light.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 608—618, 1906.

The new apparatus described by the author combines all the advantages of the two forms of apparatus generally in use for the study of magnetic rotations, and is free from their disadvantages.

The two usual forms of apparatus are

1. an ordinary electro-magnet with pierced pole-pieces, and
2. a long coil or helix.

The apparatus now described consists of a very powerful but short coil, encased with steel, and having a three-inch gun-metal tube through the centre; in this tube the glass measuring tubes, together with means of regulating temperature, are placed, and subjected to the action of the magnetic field.

To obviate the difficulty in measuring the plane of polarisation, which arises from the fact that the sodium flame is not purely monochromatic, a direct vision spectroscope is attached to the eye-piece or placed in the telescope of the analyser.

To obtain a powerful yellow light, of long duration, sodium chloride is heated in a platinum boat by the flame from a large Bunsen burner with a fine tube passing up the centre, through which oxygen is passed. The sodium chloride is volatilised in the intense heat of the „internal" flame, and imparts to the outer flame a brilliant yellow colour.

E. W. Lewis.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. | 1. Oktober 1906. | No. 19.

Physik.

1204. Schmidt, H. W. und **Kurz**, K. — *„Über die Radioaktivität von Quellen im Grossherzogtum Hessen und Nachbargebieten."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 209—224, 1906.

Mit einem von dem erstgenannten Verf. füher angegebenen Apparat wird die Radioaktivität einer sehr grossen Zahl von Quellen im Odenwald, im Spessart, im Westerwald, in der Wetterau, im Taunus, im Nahetal und in der Umgebung von Giessen untersucht und quantitativ durch den Sättigungsstrom angegeben, den die in einem Liter Quellwasser enthaltene Menge Emanation im Untersuchungsgefäss zu unterhalten imstande ist. Die Verff. liefern damit einen Beitrag zu der Frage, in welchem Grade radioaktive Substanzen in der Erdrinde verbreitet sind und an welche Bedingungen ihr Vorkommen geknüpft ist. Gleichzeitig wird festgestellt, in welchem Masse das im Quellwasser enthaltene radioaktive Gas Radiumemanation oder die Emanation irgend eines anderen radioaktiven Stoffes ist.

Es findet sich, dass fast alles aus dem Boden dringende Quellwasser Emanation mit sich führt, die in weitaus den meisten Fällen Radiumemanation ist; in einigen wenigen Fällen nur konnte die Anwesenheit von Thoremanation festgestellt werden. Eine Abhängigkeit des Emanationsgehalts von der Tiefe, aus der die Quellen kommen, ihrer Stärke, chemischen Beschaffenheit und ihrer Temperatur zeigt sich nicht. Dagegen scheinen die geologischen Verhältnisse, soweit sich hierüber überhaupt Sicheres sagen lässt, eine Rolle zu spielen. Quellen aus Eruptivgestein sind im allgemeinen stärker aktiv als Quellen aus Sedimentärgestein; am wenigsten aktiv zeigten sich Quellen aus Kalken und Sanden.

Einige bekannte Heilquellen, wie Kur- und Karlsbrunnen zu Bad Nauheim, Münster a. Stein, Kreuznach, sind sehr stark aktiv; dagegen sind durchaus nicht alle Heilquellen aktiv; manche sogar, wie die Sprudel zu Nauheim und Vilbel, Salzhausen u. a. haben eine auffallend geringe Aktivität. In Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Forscher findet sich bei den meisten radioaktiven Quellen stark aktiver Sinter, der in einigen Fällen Thor enthält.

A. Becker.

1205. Koenigsberger, J. — *„Über den Temperaturgradienten der Erde bei Annahme radioaktiver und chemischer Prozesse."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 297—300, 1906.

Auf Grund der durch zahlreiche Untersuchungen festgestellten Tatsache von der allgemeinen Verbreitung radioaktiver Substanz im Erdboden hat zuerst Himstedt die Frage aufgeworfen, ob die Wärmeentwickelung durch die radioaktiven Stoffe sowohl in den oberen Schichten wie in grösseren Tiefen bei der Erklärung der Erdtemperatur in Betracht zu ziehen wäre. Liebenow hat dann durch eine einfache Rechnung gezeigt, dass schon eine viel geringere Menge von Radium als Himstedt in den Quellen, und Elster und Geitel in den verschiedensten Bodenarten nachgewiesen haben, zur Erzeugung der Erdwärme, wie sie sich aus dem Temperaturgradienten an der Oberfläche und der mittleren Wärmeleitfähig-

keit der Gesteine ergibt, genügen würde. Er zieht daraus den Schluss, dass im Erdinnern keine radioaktiven Substanzen oder kein Zerfall derselben vorkommen kann.

In vorliegender Arbeit wird das Problem von einer etwas anderen Seite aus behandelt. Der Verf. entwickelt theoretisch die Formeln für den Temperaturgradienten einer Kugel unter Annahme beliebiger wärmeentwickelnder Prozesse und vergleicht das Resultat mit den Ergebnissen der in tiefen Bohrlöchern ausgeführten direkten Messungen des Temperaturgradienten. Es werden 3 Fälle berücksichtigt:

1. Die Wärmeentwickelung geht gleichmässig in der ganzen Erde vor sich. Der Temperaturgradient würde in diesem Fall mit zunehmender Tiefe abnehmen. Für 2000 m wäre diese Abnahme aber erst 0,03 % des Wertes an der Oberfläche.
2. Die Wärme wird nur in einer oberflächlichen Schicht von bestimmter Dicke erzeugt, oder sie nimmt in bestimmtem Verhältnis nach der Tiefe zu ab. Der Temperaturgradient würde dann mit zunehmender Tiefe merklich abnehmen müssen.
3. Die Wärmeentwickelung findet in einer Schicht von gegebener Dicke in bestimmter Tiefe statt. Dies würde eine Zunahme des Gradienten mit der Tiefe herbeiführen.

In allen drei Fällen ist Konstanz der Wärmeleitfähigkeit sowohl für verschiedene Gesteine als für verschiedene Temperaturen vorausgesetzt. Beides wird in Wirklichkeit nicht erfüllt sein, und es lässt sich Sicheres über die Änderung der Leitfähigkeit mit diesen Faktoren nicht angeben. Wie die Messungen bis jetzt ergeben haben, ist auf eine mit der Temperatur wachsende Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der Gesteine zu schliessen, so dass das Temperaturgefälle in 2000 m Tiefe um etwa 5 % grösser anzunehmen ist als an der Oberfläche.

Wird mit diesen Resultaten die alte Hypothese von der Abkühlung der Erde als einer ursprünglich feurig-flüssigen Kugel zusammengestellt, die nach einer Rechunng von Poisson zu einem Temperaturgradienten führt, der in der Nähe der Oberfläche vom Ort unabhängig ist und mit grösserer Tiefe zunimmt, so ist zu sagen, dass die Abkühlungshypothese den wirklichen Gang des Gradienten — derselbe zeigt sich sehr nahe konstant, hat eher mit der Tiefe eine kleine Abnahme als eine Zunahme — nicht hinreichend zu erklären vermag. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass man noch die Himstedtsche Annahme beiziehen muss, wonach wenigstens ein Teil der Erdwärme von radioaktiven Stoffen geliefert wird. Die Verhältnisse sind wohl durch den Fall 2 gegeben, wonach die Wärmeproduktion nach der Tiefe hin rasch abnimmt. Unter Hinzunahme des Ergebnisses, dass bei steigender Temperatur die Leitfähigkeit abnimmt, würde sich dann ein nahe konstanter Temperaturgradient, der Beobachtung entsprechend, ergeben. A. Becker.

1206. Elster, J. und **Geitel**, H. — „*Zwei Versuche über die Verminderung der Ionenbeweglichkeit im Nebel.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 370—371, 1906.

Die Verff. zeigen, dass die Leitfähigkeit der Luft selbst bei Gegenwart eines sehr kräftigen Radiumpräparats dadurch in niedrigen Grenzen gehalten werden kann, dass man in der Luft Salmiaknebel erzeugt und so die Beweglichkeit der Gasträger durch Anlagerung träger Massen verkleinert. Es gelingt auf diese Weise sogar, die positive Eigenelektrisierung des Radiums während der Aussendung von Kathodenstrahlen im Luftraum

deutlich nachzuweisen. Es wird weiter gezeigt, dass eine Nebelschicht im elektrischen Feld eine positive Volumladung annimmt.

A. Becker.

1207. Mache, H. — *„Über die Diffusion von Luft durch Wasser.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 316--318, 1906.

Wird kaltes lufthaltiges Wasser in einem Gefäss während einiger Zeit in wärmerer Umgebung stehen gelassen, so setzen sich an den Wänden des Gefässes kleine Luftbläschen an, die nach längerer Zeit wieder von selbst verschwinden, ohne dass sie an die Oberfläche aufsteigen und dort platzen müssten. Da die Luft im Bläschen unter höherem Druck steht, wird sie nämlich langsam in das Wasser diffundieren und dadurch sich der Beobachtung entziehen. Der Verf. findet, dass von den im Bläschen wirkenden Druckgrössen der Kapillardruck ausschlaggebend ist und dass in diesem Falle die zum Verschwinden einer gewissen Luftmenge erforderliche Zeit umgekehrt proportional ist der Kapillaritätskonstanten der Flüssigkeit, dem Diffusions- und dem Absorptionskoëffizienten und direkt proportional der Differenz der dritten Potenzen der zu Beginn und am Ende der Beobachtung gemessenen Radien des Bläschens. Die Messung gestattet auf diese Weise die Ermittelung des Diffusionskoëffizienten, den der Verf. für Luft und Wasser zu 1,7 findet bei 17,7 ° C. in guter Übereinstimmung mit den auf anderem Wege gewonnenen Werten.

A. Becker.

Stöchiometrie.

1208. Landoldt, H., **Ostwald**, W. und **Wallach**, O. — *„Siebenter Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte.“* Chem. Ber., 39, p. 2176—2177, 1906.

Die Kommission teilt mit, dass anstatt K. Seubert, W. Ostwald als Mitglied in den engeren internationalen Atomgewichts-Ausschuss eintrete. Dieselbe setzt sich nunmehr zusammen aus: F. W. Clarke, Vorsitzender, Th. E. Thorpe, H. Moissan, W. Ostwald.

R. Kremann.

1209. Battelli, A. und **Stefanini**, A. — *„Über die Natur des osmotischen Drucks.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 190—196, 1906.

Gegen die von van't Hoff gegebene Erklärungsweise, nach welcher der osmotische Druck herrühren soll von den Stössen der Moleküle des gelösten Stoffs gegen die für ihn undurchlässigen Wände, sind mehrfach Einwände erhoben worden. So glauben Moore, Jäger und Traube den osmotischen Druck in Abhängigkeit von den Kapillarerscheinungen setzen zu müssen; insbesondere gelangt Traube auf Grund zahlreicher Versuchsdaten zu der Erkenntnis, dass die osmotische Geschwindigkeit einer in Wasser löslichen Substanz um so grösser ist, je mehr diese Substanz die Kapillarkonstante des Wassers herabsetzt, und dass die Differenz zwischen den Oberflächenspannungen der benutzten Flüssigkeiten es sein müsse, welche sowohl die Geschwindigkeit als auch die Richtung der Osmose bestimme, und zwar erfolge der Durchgang durch die Membran immer von der Seite der Flüssigkeit mit geringerer Oberflächenspannung her gegen die mit grösserer Oberflächenspannung hin.

Da dieser letzteren Darstellung aber eine Reihe einwandsfreier Versuchsergebnisse widersprechen, so haben die Verf. neue Versuche über den Gegenstand aufgenommen. Sie gelangen dabei zu einer etwas modifizierten

Auffassung der Erscheinungen, die allen Erfahrungstatsachen gerecht wird. Sie halten mit Traube daran fest, dass es immer die Differenz zwischen den Oberflächenspannungen ist, die den Richtungssinn der Osmose bestimmt; der Durchgang durch die Membran erfolge aber in jedem Fall in dem Sinn, der dahin führt, die in den Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Membran herrschenden Oberflächenspannungen auszugleichen. In Übereinstimmung mit dem Experiment folgt daraus, dass Lösungen von gleicher Oberflächenspannung, welche sich zu beiden Seiten einer Membran befinden, stets in osmotischem Gleichgewicht miteinander stehen, auch wenn sie nicht äquimolekular sind. Sind Flüssigkeiten von ungleicher Kapillaritätskonstante durch eine Membran getrennt, so kann die Strömung, welche den Ausgleich der Konstanten erstrebt, im einen oder anderen Sinn erfolgen, nur wird die grössere oder geringere Intensität der einen Strömung im Vergleich mit der anderen abhängen von den relativen Werten der Änderung, welche die Kapillarkonstante einer der beiden Flüssigkeiten erleidet, wenn sich mit N ihrer Moleküle n Moleküle der anderen mischen; d. h. es muss die Wanderung derjenigen Flüssigkeit schneller erfolgen, welche bei gleicher Molekülzahl in der anderen die kleinere Änderung der Oberflächenspannung hervorruft. A. Becker.

1210. Klages, A. und Sautter, R. — „*Über optisch aktive Benzolkohlenwasserstoffe. III. Mitetilunq.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 1938—1942, 1906.

Die Verf. führen in das asymmetrische Molekül des Citronellales:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{*}{C}H} - CH_2 - COH$$

mittelst Brombenzolmagnesium den Benzolkern ein. Das so entstehende fettaromatische Karbinol wurde durch geeignete Operationen in aktives Dimethooktylbenzol

$$(CH_3)_2\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{*}{C}H} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

verwandelt.

Hierbei ergeben sich interessante Einblicke in die Veränderung des Rotationsvermögens dieser Substanzen.

Für die Benzolkohlenwasserstoffe leiten die Verf. hieraus, einschliesslich ihrer früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand (cf. Physikal.-chem. Centralbl., Bd. I, No. 685 u. Bd. II, No. 1277), folgendes ab:

1. Die Einführung einer Doppelbindung in eine der Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms bewirkt starke Zunahme des Drehungsvermögens der Kohlenwasserstoffe.
2. Der Einfluss einer Doppelbindung ist um so grösser, je näher sich diese Doppelbindung dem asymmetrischen Kohlenstoffatom befindet.
3. Sind zwei Doppelbindungen in verschiedenen Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms vorhanden, so addieren sich ihre Wirkungen, d. h., das Drehvermögen der Substanz nimmt zu. Die Einzelwerte werden nach 2 sehr variabel sein.
4. Der Phenylrest übt auf das Drehungsvermögen eine spezifische Wirkung aus, die mit derjenigen der Karbo[illegible] der

Halogene in Parallele zu setzen ist, die aber jedenfalls kleiner ist, als die einer Äthylenbindung allein genommen. Im Sinne von 2 muss der Grad der Beeinflussung nach der Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom variieren. R. Kremann.

1211. Kay, F. W. and **Perkin** jun., W. H. — *„Experiments on the Synthesis of the Terpenes. Part VIII. Synthesis of the Optically Active Modifications of Δ^3-p-Menthenol (8) and $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadiene."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 839—856, 1906.

The preparation of the two optically active modifications of each of the above compounds depended largely upon the fact that the solubilities of the strychnine salts of dl-tetrahydro-p-toluic acid are of the reverse order to those observed in the case of the brucine salts.

Hexahydro-p-toluic acid, prepared from p-toluic acid, was converted into an α-bromo-derivative and then into dl-Δ^1-tetrahydro-p-toluic acid (cf. Perkin and Pickles, Trans. Chem. Soc., 87, p. 643—645, 1905). The brucine salt of this acid was prepared and, on repeated fractional crystallisation, yielded the lB lA salt, from which l-tetrahydro-p-toluic acid

$$[\alpha]_D - 100{,}8^0$$

was obtained. From the acid was prepared its ester, $[\alpha]_D - 83{,}5^0$, which reacted with magnesium methyl iodide giving l-Δ^3-p-menthenol (8),

$$Me \cdot CH \langle {CH_2 - CH \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle C \cdot CMe_2 \cdot OH$$

B. P. 102^0 (14 mm), $[\alpha]_D - 67{,}3^0$.

This was converted by potassium hydrogen sulphate into l-$\Delta^{3,8(9)}$-p-menthadiene,

$$Me \cdot CH \langle {CH_2 - CH \atop CH_2 - CH_2} \rangle C \cdot C \langle {CH_2 \atop Me}$$

but partial inversion occurred, $[\alpha]_D$ being only $- 10{,}0^0$.

From the strychnine salt were obtained by analogous means

1. d-Δ^1-tetrahydro-p-toluic acid, $[\alpha]_D + 101{,}1^0$,
2. the ethyl ester of the above, $[\alpha]_D + 86{,}5^0$,
3. d-Δ^3-p-menthenol (8), rotation not determined,
4. d-$\Delta^{3,8(9)}$-p-menthadiene, B. P. 184^0, $[\alpha]_D + 98{,}2^0$.

In the case of the preparation of the d-‚diene', from the ‚enol' special precautions were taken to prevent inversion, with the result that the rotation of the former was approximately the same as that of d-limonene ($+ 105^0$). E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

1212. Sahmen, R. (Metallogr. Mitt. aus d. Inst. f. anorg. Chem., Univ. Göttingen, XXVII). — *„Über Kupfer-Kadmiumlegierungen."* ZS f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 301—310, 1906.

Aus verschiedenen Versuchen hatte man auf die Existenz einer **grösseren** Anzahl von Verbindungen des Kadmiums mit Kupfer geschlossen. **Die thermische** Analyse zeigte, dass nur die Verbindungen Cu_2Cd und **Cu_2Cd_3 existieren.** Aus Schmelzen von 0—42 Atomproz. Cd scheidet sich **zwischen** [illegible] **und** 552^0 primär reines Kupfer ab, das sich bei 552^0 mit

der verbleibenden Schmelze zu Cu_2Cd umsetzt; dementsprechend tritt bei letzterer Temperatur in der Schmelzpunktslinie ein Knick auf und es scheidet sich von 42—45,4 Atomproz. Cd primär Cu_2Cd ab, bis zu dem eutektischen Punkt bei 45,4 Atomproz. Cd und 542 °. Von hier an steigt — unter primärer Abscheidung von Mischkristallen Cu_2Cd_3 + Cu_2Cd die Schmelzlinie bis 564 ° (bei 60,0 Atomproz. Cd); sodann sinkt sie wieder bis zu einem eutektischen Punkte bei 97,97 Atomproz. und **314** °, indem sich primär Mischkristalle von Cu_2Cd_3 mit Kadmium abscheiden.

Von da an bis 100 Atomproz. Cd scheidet sich reines Kadmium (Smp. 321,7 °) aus.

Die Umsetzung von Cu und Schmelze bei 552 ° geht nie vollständig vor sich, wie das Kleingefüge zeigte. Mit zunehmendem Kupfergehalt werden die Legierungen spröder, bis sie — bei 60 Atomproz. Cd — ihre maximale Sprödigkeit besitzen. Koppel.

1213. Gwyer, A. G. C. (Metallogr. Mitt. aus d. Inst. f. anorg. Chem., Univ. Göttingen, XXVIII). — *„Über Aluminium-Wismut- und Aluminium-Zinnlegierungen.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 311—319, 1906.

I. Aluminium-Zinn.

Dies Metallpaar ist bereits mehrfach nach verschiedenen Methoden untersucht worden, ohne dass einheitliche Ergebnisse erzielt worden wären. Nach den Prinzipien der thermischen Analyse fand der Verf. zunächst, dass Verbindungen — wie vielfach sonst angenommen — nicht vorhanden sind. Vom Schmelzpunkt des Aluminiums (657 °) fällt die Schmelzlinie bei steigendem Zinnzusatz erst schnell, dann langsam, dann wieder schnell (erst konvex, dann stark konkav zur x-Achse), bis zu einem eutektischen Punkt bei 229 ° und 98 Atomproz. Aluminium. Dann steigt sie bis zum Schmelzpunkt des Zinns (232 °). Von 0—98 % Al scheidet sich reines Aluminium, sodann reines Zinn ab. Auch oberhalb 700 ° bildet sich keine Verbindung.

II. Aluminium-Wismut.

Aluminium löst bei seinem Schmelzpunkte 657 ° etwa 0,5 Atomproz. Wismut auf, wodurch der Schmelzpunkt etwa um 5 ° erniedrigt wird. Werden grössere Wismutmengen hinzugefügt, so bilden sich in der Schmelze 2 Schichten und beim Abkühlen scheidet sich bei 652 ° daneben Aluminium ab, so dass bei dieser Temperatur ein invariantes Gleichgewicht besteht. Die wismutreiche (untere) Schicht enthält dabei 8 Atomproz. Aluminium. Die Lösungsfähigkeit des Wismut für Aluminium wird beim Schmelzpunkte des ersteren sehr klein. Bei Schmelzen von 0,5—92 Atomproz. Wismut erstarrt also die obere Schicht bei 652 °, die untere bei 274 °, in wismutreicheren Schmelzen tritt keine Schichtbildung mehr ein, sondern nur Anreicherung von Aluminium im oberen Teil des Regulus. Wegen der nahen Verwandtschaft von Wismut und Antimon war zu erwarten, dass sich analog der Verbindung SbAl, die sich über 700 ° bildet, auch eine Verbindung BiAl bei höherer Temperatur bilden könnte. Dies war aber nicht der Fall. Koppel.

1214. Treitschke, W. und **Tammann,** G. (Metallogr. Mitt. aus d. Inst. f. anorg. Chem., Univ. Göttingen, XXIX). — *„Über das Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 320—335, 1906.

Durch Untersuchungen von Le Chatelier und Ziegler war erwiesen, dass keine von den früher zwischen FeS und Fe angenommenen Verbindungen (Fe_4S_3, Fe_2S, Fe_8S) existiere; es blieb jedoch noch das Zustandsdiagramm im System Eisen-Schwefeleisen festzustellen. Die Versuche boten erhebliche Schwierigkeiten, da erstens das verwendete Schwefeleisen nicht oxydfrei war, da das einzig brauchbare Gefässmaterial (Porzellan) von Schwefeleisen bei hohen Temperaturen sehr heftig angegriffen wird, und schliesslich der Partialdruck des Schwefels aus dem FeS so beträchtlich wird, dass erhebliche Schwefelverluste entstehen.

Das Zustandsdiagramm der Fe—FeS-Mischungen ist charakterisiert durch 2 Haltepunkte bei 1400⁰ (von 80—8 % FeS) und bei 970⁰ (von 97—3 % FeS). Verbindungen können demnach nicht vorhanden sein; es muss vielmehr gefolgert werden, dass bei 1400⁰ flüssiges Eisen und Schwefeleisen sich nicht völlig mischen und neben einer Lösung von 20 % Fe in FeS eine andere von 8 % FeS in flüssigem Eisen auftritt, die aber wegen erheblicher Viskosität keine Schichten bilden. Aus eisenreichen Schmelzen, die nur nach Unterkühlung kristallisieren, scheiden sich Mischkristalle ab; eisenärmere Schmelzen zeigen keine Unterkühlung mehr. Die Mischkristalle enthalten höchstens 4 % FeS. Durch den Gehalt der Schmelzen an Oxyden werden wahrscheinlich einige Unregelmässigkeiten bei der Kristallisation erklärt. Der Haltepunkt bei 970⁰ entspricht einer eutektischen Kristallisation von Fe und FeS bei 85 % FeS in der Schmelze. Aus Schmelzen mit mehr als 85 % FeS scheiden sich Mischkristalle (mit höchstens ca. 3 % freiem Eisen) ab, wobei die Schmelzlinie vom eutektischen Punkte bis zum Schmelzpunkte des reinen FeS bei 1300⁰ steigt. Das zuerst abgeschiedene β-Schwefeleisen geht bei 130⁰ in α-Schwefeleisen über. An der Luft verliert geschmolzenes FeS viel Schwefel.

Sieht man von den durch Oxyd verursachten Unregelmässigkeiten ab, so lassen sich die Erscheinungen beim Erstarren der Schwefeleisen-Eisenschmelzen folgendermassen gruppieren: Schmelzen von 100—96 % Eisen scheiden Mischkristalle von γ-Eisen mit FeS ab, die später verschiedenen Umwandlungen unterworfen sind (s. unten). Aus Schmelzen mit 93—96 % Fe kristallisieren zuerst gesättigte Mischkristalle (b) aus, und es bleibt die Flüssigkeit mit 20 % Fe zurück, aus der sich wieder Mischkristalle b abscheiden, bis die Temperatur zum eutektischen Punkt 970⁰ gesunken ist, wo dann daneben Mischkristalle D von FeS mit 3 % Fe auftreten. Schmelzen von 20—92 % Fe sind bei 1500⁰ zähe Emulsionen zweier Flüssigkeiten. Bei 1400⁰ kristallisiert Mischkristall b aus, bis — bei konstanter Temperatur — die eisenreiche Flüssigkeit aufgezehrt ist; dann beginnt die Temperatur zu fallen, indem aus der eisenarmen Lösung auch Mischkristalle b sich abscheiden, bis der eutektische Punkt bei 85 % FeS erreicht ist. In Schmelzen mit 15—20 % Fe treten nicht mehr zwei Flüssigkeiten auf; im übrigen ist der Kristallisationsgang wie soeben geschildert. Aus Schmelzen mit 3—15 % Fe scheiden sich Mischkristalle von FeS mit höchstens 3 % Fe aus, zu denen im eutektischen Punkt Mischkristalle b hinzutreten. Die Schmelzen mit 0—3 % Fe kristallisieren vollständig als Mischkristalle.

In den zuerst ausgeschiedenen Konglomeraten treten infolge polymorpher Umwandlungen von Fe und FeS bei der Abkühlung weitere Änderungen ein. Der Umwandlungspunkt γ-Eisen ⟶ β-Eisen bei 850⁰ wird durch S-Gehalt der Mischkristalle stärker erniedrigt als der Punkt β-Eisen ⟶ α-Eisen bei 770⁰; in Schmelzen mit weniger als 92 % Fe war

nur ein Haltepunkt bei 800 ° zu finden. Aus den Mischkristallen von γ-Eisen mit FeS scheidet sich bei der Umwandlung reines Eisen ab, wie Struktur und Konstanz des Umwandlungspunktes bei 770 ° beweisen.

Der erwähnte Umwandlungspunkt von FeS bei 130 ° ist mit erheblicher Dilatation verbunden.

Die Ergebnisse der Untersuchung erlauben eine Erklärung des in schwefelhaltigem Eisen so gefürchteten Kalt- und Rotbruches. Letzterer ergibt sich bei 2 % S und mehr daraus, dass die Eisenkörner durch relativ niedrig schmelzendes FeS umgeben sind: bei kleinem S-Gehalt (0,02—0,2 % S) ist er auf Sprödigkeit der Mischkristalle zurückzuführen; in der Tat ist Rotbruch bei 850° (vor der Umwandlung in schwefelfreies β-Eisen) am häufigsten.

Kaltbruch wird durch die Dilatation des FeS bei 130 ° bedingt, die sehr erhebliche Spannungen verursacht. Koppel.

1215. Nernst, W. — *„Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 213—228, 1906.

Aus den Versuchen von Muthmann und Hofer (Ber., Bd. 36, p. 438, 1903) geht hervor, dass die Stickoxydbildung im elektrischen Flammenbogen eine reine Wärmewirkung ist, die Temperaturangaben bedürfen aber noch der Korrektur.

1. Zur Theorie der Devilleschen Versuchsanordnung.

Die mathematisch-physikalische Theorie ist vom Verf. bereits früher (Boltzmann-Festschrift, Leipzig, 1904, p. 904) entwickelt worden. Vom experimentellen Standpunkt aus muss die Devillesche Versuchsanordnung (heiss—kalte Röhre) so getroffen sein, dass im Erhitzungsraum völliges Gleichgewicht eintritt, während die Abkühlung so schnell erfolgt, dass das Gleichgewicht sich nicht wieder verschiebt. (Grosses Erhitzungsgefäss evtl. mit Katalysator, Abkühlung in enger Kapillare.) Bei hohen Temperaturen, also grosser Reaktionsgeschwindigkeit, wird bei der Abkühlung durchweg eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintreten; es lässt sich aber immer experimentell ein Temperaturintervall ermitteln, wo man richtige Zahlen erhält, deren Kontrolle durch die aus der Wärmetönung berechnete Gleichgewichtskurve ermöglicht ist. Die gleichen Überlegungen gelten auch für Explosionsversuche. Wie leicht einzusehen, liegen die Verhältnisse zur Ermittelung von Gasgleichgewichten besonders günstig, wenn die Reaktion nur in Gegenwart von Katalysatoren vor sich geht.

2. Versuche mit Iridiumöfen.

Es wurden elektrisch geheizte Röhrenöfen aus Iridium mit eingedichteter Quarzkapillare verwendet, durch die Luft hindurchgesaugt wurde. Der Stickoxyd (NO_2)-Gehalt des heraustretenden Gemisches wurde nach Absorbtion in konzentrierter Schwefelsäure im Lungeschen Nitrometer bestimmt. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte bei den Temperaturen 1960° (2033 ° abs.) und 1922 ° (2195 ° abs.) ziemlich schnell. Die Versuche mussten wegen der erheblichen Zerstäubung der Iridiumöfen eingeschränkt werden.

3. Versuche im Platinofen

wurden ebenso wie im Iridiumofen bei 1538 ° (1811 ° abs.) angestellt. Die eingeführte Luft musste sorgfältig getrocknet wurden. Die Bildungsgeschwindigkeit beträgt bei dieser Temperatur nur ca. 0,006 cm^3 NO pro Minute; es erschien daher Einstellung des Gleichgewi langwierig und deswegen wurde die Zerfallsgeschwindig ersselben

Temperatur bestimmt, und mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung der Gleichgewichtswert von NO ermittelt.

4. Bildung von Stickoxyd durch Knallgasexplosion

in Luftgegenwart wurde bereits früher beobachtet und zur Berechnung von Gleichgewichtswerten des NO bei sehr hohen Temperaturen benutzt (Nernst-Finkh, ZS. f. anorg. Chem., Bd. 45, p. 126, 1905).

5. Gleichgewichtstabelle.

Wendet man das Gesetz der Massenwirkung auf die Reaktion

$$N_2 + O_2 = 2\,NO$$

an, so lässt sich mit Hilfe der bekannten Wärmetönung dieser Reaktion und eines bekannten Gleichgewichtswertes die Gleichung der Reaktionsisochore berechnen; aus dieser wurden die Gleichgewichtskonstanten im Temperaturintervall 1500° abs.—3200° abs. abgeleitet. Wie ausgezeichnet die berechneten Werte mit den direkt beobachteten übereinstimmen, ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung, in der T die absolute Temperatur, x die Volumenprozente NO beim Gleichgewicht bedeuten.

T	x beobachtet	x berechnet	Beobachter
1811	0,37	0,35	Nernst
1877	0,42	0,43	Jellinek
2023	0,52—0,80	0,64	Jellinek
2033	0,64	0,67	Nernst
2195	0,97	0,98	Nernst
2580	2,05	2,02	Nernst-Finkh
2675	2,23	2,35	Nernst-Finkh

Koppel.

1216. Jellinek, K. — „*Über Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Abhängigkeit derselben von der Temperatur.*“ ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 229—276, 1906.

Es war aus theoretischen Gründen wünschenswert, die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur in einem möglichst weiten Temperaturintervall zu verfolgen. Als geeignet erwies sich die Zersetzung von Stickoxyd $2\,NO = N_2 + O_2$, deren Kenntnis praktisches Interesse besitzt.

I. Versuche von 690—1350°.

Während es theoretisch unwesentlich ist, ob zu den Versuchen NO oder NO_2 verwendet wird, da ja NO_2 bei höheren Temperaturen völlig zerfällt, war es praktisch besser NO in unverdünntem Zustande, dagegen als Gasgemisch Luft + NO_2 anzuwenden, wo nicht mit konzentrierten Gasen gearbeitet werden konnte. Zur Analyse des resultierenden Gasgemisches wurde das gebildete NO_2 ($2\,NO = N_2 + O_2$; $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$) durch H_2SO_4 absorbiert und im Nitrometer gemessen. In einer Platinkapillare waren die Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit nicht ausführbar wegen grosser katalytischer Beschleunigung. Deswegen kam eine elektrisch geheizte Porzellanbirne zur Verwendung. Es zeigte sich, dass NO schon bei 689° zerfällt. In dem fraglichen Temperaturintervall kann der Zerfall als ein vollständiger angesehen und dementsprechend berechnet werden. W[illegible] [illegible] den niedrigsten Temperaturen nicht zu entscheiden war, ob

die Reaktion mono- oder bimolekular verläuft, ist sie von ca. 1000° an sicher bimolekular. Feuchtigkeit beeinflusst die Zersetzungsgeschwindigkeit nur wenig.

II. Versuche von 1347—1605°.

Bei diesen Temperaturen kam eine Platinbirne zur Verwendung und es musste mit verdünnten Gasen gearbeitet werden, weil die Dissoziation bereits hohe Beträge annimmt.

Zur Verwendung kam Luft, in der durch einen Funkenstrom konstante Mengen NO_2 erzeugt waren. Bis zu 1500° kann die Dissoziation noch als vollständig verlaufend betrachtet werden. Wegen der katalytischen Wirkung des Platins erscheint die Reaktion hier monomolekular. Bei 1600° darf die Gegenreaktion $N_2 + O_2 = 2\,NO_2$ nicht mehr vernachlässigt werden und es musste deswegen zur Berechnung der Zersetzungsgeschwindigkeit auch der Wert der Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden. Dies geschah durch Bestimmung der „entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten" (Theorie vgl. im Original), wobei ein mit dem Nernstschen Werte (vgl. vorstehendes Ref.) übereinstimmendes Ergebnis erhalten wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich bei 1605° als bimolekular.

III. Versuche bei 1750°.

Es kam ein Iridiumofen zur Verwendung; die Temperatur wurde mit dem Wannerschen Pyrometer gemessen. Auch hier war die Zersetzungsgeschwindigkeit bimolekular.

IV. Abhängigkeit der Zersetzungskonstanten K von der Temperatur.

Um die Abhängigkeit der Konstanten K aus der Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur zu bestimmen, schlug van't Hoff die Formel

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

vor, wo A und B Konstanten sind.

Es zeigte sich, dass diese Formel hier nicht anwendbar ist; dagegen lassen sich die beobachteten Werte im untersuchten Temperaturintervall teils gut, teils angenähert durch die Formel

$$\log K = AT + B$$

darstellen. Die Ungenauigkeiten sind z. T. durch katalytische Erscheinungen, z. T. durch Schwierigkeit der Versuche zu erklären.

Allgemeiner anwendbar und theoretisch richtiger wäre allerdings die Formel

$$\log K = AT + B - \frac{C}{T}.$$

V. Berechnung der Erhitzungszeit bei Explosionsversuchen.

Zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten über 1750° kann man Explosionserscheinungen verwenden, z. B. Explosion von Knallgas in Luftgegenwart. Kennt man nun für die erreichte Temperatur die Zersetzungskonstante (durch Rechnung), so lässt sich daraus die Erhitzungsdauer berechnen, was der Verf. für Explosionsversuche von Finkh (ZS. f. anorg. Chem., 1905) ausführt.

Es ergibt sich überall oberhalb 2000° eine kleinere Erhitzungsdauer als 0,001 Sekunde, was die Richtigkeit der angenommenen K-Werte stützt.

VI.

Aus dem gesamten Versuchsmaterial hat der Verf. die absoluten Zersetzungs- und Bildungsgeschwindigkeiten von NO in Abhängigkeit von

der Temperatur berechnet und in Tabellen zusammengestellt. Diese sowie die benutzten Methoden müssen im Original eingesehen werden.

Als wesentliche Ergebnisse der gesamten Untersuchung sind folgende Tatsachen zu erwähnen.

1. Im ganzen untersuchten Temperaturintervall (650—1750°) verläuft die Reaktion
$$2\,NO \rightleftarrows N_2 + O_2$$
bimolekular nach beiden Richtungen
2. Die Zersetzungskonstante K lässt sich in Form einer einfachen Temperaturfunktion ($\log K = AT + B$) darstellen.
3. NO zersetzt sich, entgegen älteren Angaben bereits bei ca. 700°.
4. Die Zeiten, die erforderlich sind, um NO von Atmosphärendruck auf die Hälfte zu zersetzen, nehmen von 900° abs. bis 3200° abs. im Verhältnis $1 : 10^{-12}$ ab, für die Bildungszeiten der Hälfte der möglichen Menge NO findet eine ähnliche Änderung bereits im Intervall 1500° abs.—3200° abs. statt.
5. Die fragliche Reaktion wirkt katalytisch erheblich von Platin und Iridium beeinflusst. Koppel.

1217. Mieli, A. — *„Note di chimica cinetica. I. Sulla saponificazione del citrato d'etile."* (Kinetisch-chemische Studien. I. Über die Verseifung des zitronensauren Äthylesters.) Gazz. chim. ital., XXXVI, I, p. 490—497, 1906.

Um nachzuweisen, welcher Ordnung die Reaktion ist, welche bei der Verseifung eines Esters einer molebasischen Säure vor sich geht, untersuchte der Verf. den citronensauren Äthylester. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und durch Alkali verseift. Eine Konstante für die Geschwindigkeit dieser Reaktion ergab sich aus den Zahlen weder für eine Gleichung 1., 2., 3. oder 4. Grades. Welchen Grades die Reaktion ist, liess sich mit Sicherheit nicht erkennen, doch sprechen theoretische Überlegung, die ausführlich mathematisch entwickelt werden, dafür, dass eine Reaktion höheren Grades vorliegt. H. Grossmann.

1218. Praetorius, Artur. — *„Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters (II. Mitteilung)."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., math.-nat. Klasse, Bd. 115, Abt. IIb, p. 263—283 und Mon. f. Chem., Bd. 27, p. 465—485, 1906.

Die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Halogenionen lässt sich durch die von Wegscheider (ZS. f. physik. Chem., Bd. 41, p. 52, 1902) gegebenen Differenzialgleichungen darstellen, denen zufolge die Verseifung durch Wasser unter Bildung von Methylalkohol und die Verseifung durch Halogenion unter Bildung von Halogenalkyl neben einander verlaufen. Erstere Reaktion wird durch die Änderung des Säuretiters, letztere durch die Änderung des Halogentiters (bestimmt mit Silbernitrat) gemessen. Dass es sich um eine Reaktion des Halogenions handelt, geht daraus hervor, dass die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion bei Anwendung von Chlorwasserstoff und Chlornatrium innerhalb der Versuchsfehler gleich ist.

Ihre Geschwindigkeitskonstante ist bei 25° für Mol : Liter als Konzentrationseinheit, Minuten als Zeiteinheit, wenn man in der Formel
$$dy/dt = k\ (\text{Ester})\ (\text{Halogenverbindung})$$
die Gesamtkonzentration der Halogenverbindung einsetzt, für HCl und NaCl 0,00139, für KBr 0,00513, für KJ 0,0398. Setzt man dagegen

(unter Berücksichtigung der unvollständigen Dissoziation) die Konzentration der freien Halogenionen ein. so erhält man folgende Konstanten:

Cl' 0,00154, Br' 0,00561, J' 0,0454.

Jodion verseift nahezu ebenso rasch als Hydroxylion, dessen Konstante 0,0561 ist. Es wurde gezeigt, dass Chlormethyl unter den Versuchsbedingungen weder bei der Volhardschen Silbertitration angegriffen, noch durch Wasser merklich verseift wird.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium. Wegscheider.

1219. Kailan, Anton. — *„Über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure."* Sitz.-Ber. d. Wiener Akad., math.-nat. Klasse, Bd. 115, Abt. IIb, p. 341—398 und Mon. f. Chem., Bd. 27, p. 543 bis 600, 1906.

Die Hauptergebnisse dieser Arbeit hat bereits Wegscheider (dieses Centralbl., Bd. 3, No. 632) mitgeteilt. Folgendes ist nachzutragen: Es wurde gezeigt, dass die Resultate durch die Bildung von Chlormethyl, sowie durch die Verseifung des Esters nicht erheblich beeinflusst werden. Bei einem Wassergehalt von 3,33 Mol im Liter und einem HCl-Gehalt von 0,7065 Mol im Liter sind beim Gleichgewicht 97,26 % der Benzoesäure verestert. Auf Grund einer grösseren Anzahl von Versuchen wurde für die durch

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

definierte Konstante der Veresterung (Zeit in Stunden) bei 25° folgender Ausdruck abgeleitet:

$$\frac{1}{k} = 5{,}78 + \frac{13{,}24}{c} + \left(-35{,}36 + \frac{59{,}26}{c} - \frac{4{,}778}{c^2} + \frac{1{,}707}{c^3}\right) w + \left(16{,}98 - \frac{24{,}80}{c} + \frac{38{,}35}{c^2} - \frac{3{,}679}{c^3}\right) w^2.$$

c ist die Konzentration des HCl, w die des H_2O, beide in Mol : Liter. Die Formel gilt für w = 0,02 bis 2,25 und c = 0,15 bis mindestens 0,8, wahrscheinlich bis 1, ferner bei $c = \frac{2}{3}$ noch bis w = 6. Mit Hilfe dieser Formel lassen sich die Versuchsergebnisse darstellen; bei nahezu absolutem Alkohol muss die Änderung des Wassergehaltes durch die Reaktion in Rechnung gezogen werden. Ist die Konzentration der Benzoesäure grösser als die des Chlorwasserstoffs, so verläuft die Reaktion etwas langsamer als obiger Formel entspricht.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium. Wegscheider.

Elektrochemie.

1220. Mazzuchelli, A. und **Barbero,** C. — *„Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi."* (Über das Potential einiger Peroxyde.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, p. 35—42, 1906.

Die Verff. bestimmten das Potential von sauren Lösungen verschiedener höherer Metalloxyde gegen verschiedene Normalelektroden Hg, Hg_2SO_4 in $H_2SO_4 \frac{N}{1}$; Hg, HgCl in KCN $\frac{N}{1}$; Hg, HgCl in KCl $\frac{N}{10}$.

Während der Messungen, die bei gewöhnlicher Temperatur (15—20°) angestellt wurden, wurde durch die Lösungen ein Kohlensäurestrom geleitet.

Als Elektrode wurde blankes Platin verwandt, da platinierte Elektroden eine katalytische Zersetzung der Peroxydlösungen hervorriefen. Die Potential-

werte beziehen sich nach dem Vorschlage von Nernst auf die Wasserstoffelektrode, die gleich Null gesetzt wird. Die Resultate sind im folgenden zusammengestellt.

Titanverbindungen.

I. TiO_2 1 Mol in 10 l H_2SO_4 $\frac{N}{1}$ + H_2O_2 gegen Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 $\frac{N}{1}$.

$\frac{TiO_3}{TiO_2}$	$\frac{9,5}{90,5}$	$\frac{12,7}{87,3}$	$\frac{17,1}{82,9}$	$\frac{44,0}{56,0}$	$\frac{48,3}{56,0}$	$\frac{48,0}{2,0}$
Blankes Platin	— 0,839	—0.830	—0,849	—0,835	—0,831	—0,855

Mittelwerte.

II. TiO_2Fl_2, 3 NO_4Fl (1 Mol in 20 l) gegen Hg, HgCl, KCl $\frac{N}{10}$.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,635	—0,635
„ 2 „	—0,641	—0,619
„ 4 „	—0,617	—0,614

III. $(NH_4)_2TiFl_6 + H_2O_2$.

1 g Mol $(NH_4)_2TiFl_6$ und wechselnde Menge H_2O_2 in 20 l gegen $^1/_{10}$ KCl Elektrode.

$\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$	$\frac{18}{82}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{88}{12}$
Pt-Elektrode, gross	—0,585	—0,562	—0,570
„ klein	—0,582	—0,560	—0,572

Ammoniumpervanadat $(NH_4)VdO_4$.

1 g Mol in 20 l gegen $^1/_{10}$ N. Kalomelelektrode.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,786	—0,784
„ 2 „	—0,778	—0,766
„ 4 „	—0,71	—0,758

Molybdänverbindungen.

1 g Mol MoO_3 in 10 l $\frac{N}{1}$ H_2SO_4 + H_2O_2 gegen Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 $\frac{N}{1}$.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—1,015	—1,015
„ 5 „	—1,006	—1,023
„ 8 „	—1,025	—1,008

Ammoniumpermolybdat 3 $(NH_4)_2O \cdot 5\, MoO_3\; 2\, MoO_4 + 6\, H_2O$.

$^1/_5$ N gegen Hg, HgCl, KCl $\frac{N}{1}$.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,841	—0,832
„ 5 „	—0,832	—0,841
„ 10 „	—0,827	—0,821

Kalium-Fluoroxypermolybdat MoO_3Fl_2 2 KFl + H_2O.

1 g Mol in 15 l gegen $^1/_{10}$ Kalomelelektrode.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,933	—0,933
„ 3 „	—0,909	—0,909
„ 15 „	—0,881	—0,881

Wolframverbindungen.

Natriumperwolframat $Na_2W_2O_9 + 6\,H_2O$.

$^1/_5$ N gegen Normal-Kalomelelektrode.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,746	—0,729
„ 3 „	—0,733	—0,736
„ 7 „	—0,733	—0,730

Perwolframsäure.

1 g Äquivalent in 10 l $\frac{N}{1}$ H_2SO_4 gegen Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 $\frac{N}{1}$.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,891	—0,894
„ 4 „	—0,881	—0,886
„ 15 „	—0,865	—0,865

Kalium-Fluoroxyperwolframat $WO_3Fl_2\ 2\,KFl + H_2O$.

1 g Mol in 15 l gegen $^1/_{10}$ Kalomelelektrode.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,787	—0,779
„ 6 „	—0,763	—0,761
„ 12 „	—0,751	—0,746

Uranverbindungen.

Peruransäure.

1 g Mol UO_3 in 20 l $\frac{N}{1}$ $H_2SO_4 + H_2O_2$.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,778	—0,787
„ 3 „	—0,793	—0,793
„ 15 „	—0,802	—0,802

Ammoniumperuranat.

$\frac{0,37}{N}$ N $(NH_4)_2UrO_9$ gegen $^1/_{10}$ Kalomelelektrode.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 1 St.	—0,557	—0,540
„ 3 „	—0,540	—0,534
„ 15 „	—0,501	—0,501

Wasserstoffsuperoxyd $^1/_{10}$ N in H_2SO_4 $\frac{N}{1}$.

Gegen Hg, Hg_2SO_4, H_2SO_4 $\frac{N}{1}$.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode	Platinierte Elektrode
Nach 1 St.	—0,805	—0,827	—0,827
„ 10 „	—0,809	—0,809	—0,813

Wasserstoffsuperoxyd $^1/_{10}$ N in $KCl/_{10}$ N.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 15 Min. . . .	—0,642	—0,646
„ 2 St.	—0,646	—0,646

Wasserstoffsuperoxyd $\frac{N}{5}$ in $^1/$

Gegen $^1/_{10}$ N Kalomelelektrode.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 10 Min. . . .	—0,236	—0,236
„ 40 „	—0,222	—0,222
„ 1 St. 30 Min. .	—0,228	• —0,228

Wasserstoffsuperoxyd $\frac{N}{5}$ in $(NH_4)_2CO_3$ $\frac{N}{10}$.

Gegen $^1/_{10}$ Kalomelelektrode.

	Grosse Pt-Elektrode	Kleine Pt-Elektrode
Nach 5 Min.	—0,380	—0,393
„ 10 „	—0,403	—0,403
„ 15 „	—0,413	—0,408

Die beiden letzten Lösungen sind beim Eintauchen der Elektrode nur kurze Zeit beständig, da Zersetzung eintritt. In der Arbeit sind noch Messungen über die Potentialreihe bei Verwendung von Gold angegeben, die hier fortgelassen sind.

Die Ergebnisse sollen in einer zweiten Mitteilung diskutiert werden. (Istituto chimico dell'Università di Roma.) H. Grossmann.

1221. Mazzuchelli, A. und **Barbero,** C. — „*Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi. II.*" (Über das Potential einiger Peroxyde. II.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, p. 109—113, 1906.

Wie aus der vorhergehenden Mitteilung ersichtlich, sind die Potentialwerte nicht konstant, da die Peroxyde als Oxydations- und Reduktionsmittel reagieren können, wodurch Potentialunterschiede leicht auftreten. Da in stark verdünnten Lösungen nach den Untersuchungen von Melikoff und Pissarjewsky und anderen die Peroxyde grösstenteils unter Bildung von H_2O_2 hydrolytisch zersetzt sind, so wurden stets konzentrischere Lösungen (ca. $^1/_{10}$ Normal) untersucht. Da auch die Reaktion der Flüssigkeiten (ob alkalisch oder sauer) auf die Grösse der Potentiale, besonders des H_2O_2, von Einfluss ist (Haber, ZS. f. Elektrochem., 7, p. 444), so wurden die Potentiale saurer, neutraler und alkalischer H_2O_2-Lösungen bestimmt. Die Potentiale der in saurer Lösung untersuchten Peroxyde, mit Ausnahme der Perschwefelsäure, sind fast identisch mit denen saurer H_2O_2-Lösungen. Besonders niedrig (ca. — 0,62) ist das Potential des Ammoniumfluoroxypertitanats oder das einer Lösung von

$$(NH_4)_2TiFl_6 + H_2O_2 = (NH_4)_2TiO_2Fl_2 + 2\,HFl.$$

Hier liegt ein sehr stabiles Peroxyd vor, wie ja auch aus der Entstehung dieses Salzes durch spontane Oxydation von $(NH_4)_3TiFl_6$ hervorgeht. Die anderen chemisch weniger beständigen Peroxyde zeigen ein viel höheres negatives Potential.

Während H_2O_2 in Gegenwart von Platin meist reduzierend wirkt, tritt eine Oxydationswirkung, die sich durch Jodabscheidung aus Jodwasserstoffsäure kundgibt, ein, besonders, wenn, wie Brode (Zeitschr. f. physikal. Chem., 37, p. 292—303) gezeigt hat, Molybdän, Vanadin und Wolframverbindungen anwesend sind. Auf Grund der vorliegenden Arbeit erscheint diese beschleunigende Wirkung vielleicht durch Reaktionen an dem als Elektrode wirkenden Platin bedingt zu sein.

Die meisten Peroxyde sind jetzt in bezug auf ihr Potential untersucht worden (Literatur vgl. in der ersten Mitteilung). Die bisher noch nicht gemessenen Persalze, Perkarbonate, Perborate dürften sich wenig vom Wasserstoffsuperoxyd unterscheiden und die Peroxyde des Thoriums und des Zirkons sind in Wasser unlöslich und chemisch kaum reaktionsfähig.

Als Ergebnis sämtlicher Bestimmungen ergibt sich, dass alle Peroxyde, mit Ausnahme der Perschwefelsäure und der Caroschen Säure reduzierend wirken. Mit Ausnahme von SO_3 zeigen alle die höheren Oxyde, von denen sich die Peroxyde ableiten, amphoterer Charakter. Die Elektroaffinität der Gruppe, an welche der Peroxydrest —O—O— tritt, bestimmt demnach den Gang der Reaktion, in welcher Weise der Sauerstoff gebunden wird.

Reduzierende Wirkung tritt also bei amphoteren Oxyden, die gegen freien Sauerstoff einwertig sind, oxydierende bei dem Peroxyd, welches sich von einem stark sauren Anhydrid ableitet und gegen Sauerstoff ein- bis zweiwertig ist.

(Roma, Istituto clinico dell' Università di Roma.)

H. Grossmann.

1222. Jones, Harry C. — *„The Bearing of Hydrates on the Temperature Coefficients of Conductivity of Aqueous Solutions."* Amer. Chem. Journ., 35, p. 445—450, 1906.

It is pointed out that the increase in conductivity with rise in temperature might be due either to an increase in the dissociation, or to an increase in the velocity with which the ions more.

The work of Jones and West has shown that from 0 ° to 35 ° the dissociation decreases slightly with rise in temperature. The increase in conductivity as the temperature is raised must, then, be due solely to an increase in the velocity of the ions.

The velocity of an ion is conditioned chiefly by the viscosity of the medium through which it moves, and by its own mass. By the mass of an ion is meant not simply the mass of the atom or atoms as such, but this, plus the hydrate formed around the ion, and which it must drag with it through the solvent. The complexity of this hydrate has been shown by Jones and his coworkers to decrease with rise in temperature.

If this is an important factor as bearing on the temperature coefficient of conductivity, then those ions with the largest hydrating power, should have the largest temperature coefficients of conductivity. This is shown by the work of Jones and West to be the case. The more complex the hydrate the greater the change in its complexity with rise in temperature.

It also follows that those substances that have equal hydrating power, should have approximately the same temperature coefficients of conductivity. This is also shown experimentally by the work of Jones and West.

It is further shown experimentally, that at the higher dilution the temperature coefficient of conductivity for any given substance is greater that at the lower dilution. The complexity of the hydrate is greater at the higher dilution, and the change in the complexity with rise in temperature would, therefore, be greater.

The general conclusion is, that the large temperature coefficient of conductivity is due in part to the decreasing complexity of the hydrates formed around the ions with rise in temperature. The author.

1223. Costa, P. — *„Ricerche sulla esistenza degli acidi cromici per messo della conduttibilità elettrica."* (Untersuchungen über die Existenz der Chromsäuren mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit.) Gazz. chim. ital., XXXVI, I, p. 535—540, 1906.

Das elektrische Leitvermögen der wässerigen Chromsäurelösungen zeigt nach den Messungen von Walden ein durch anomales Verhalten,

welches von dem Verhalten der Schwefelsäure und einbasischer Säuren abweicht. Die Messungen von Walden werden als richtig bei der Nachprüfung gefunden. Die Anomalie erklärt sich leicht, wenn man nicht H_2CrO_4, sondern $H_2Cr_2O_7$ in der Lösung der Chromsäure in Wasser annimmt. Hierfür sprechen Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung von Ostwald und neuere molekulare Siedepunktsmessungen des Verfs. Auch das Konstantbleiben der elektrischen Leitfähigkeit von Chromsäurelösungen, die zuerst bei 0 ° gemessen und hierauf auf 100 ° erhitzt und wieder auf 0 ° abgekühlt, den gleichen Wert ergaben, spricht gegen die Annahme der Säure H_2CrO_4 in der wässerigen Lösung von CrO_3.

(Gabinetto di Chimica Generale del R. Istituto Tecnico di Napoli.)

H. Grossmann.

1224. **Lottermoser**, Alfred. — „*Das Verhalten der irreversiblen Hydrosole Elektrolyten gegenüber und damit zusammenhängende Fragen.*" (Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der deutschen Bunsengesellschaft in Dresden.) ZS. f. Elektrochem., XII, p. 624—630, 1906.

Unter Hydrosolen werden zweiphasige Gebilde mit enorm grosser Oberfläche zwischen den beiden Phasen (eine Phase meist Wasser) verstanden mit der Einschränkung, dass dieselben noch einen geringen osmotischen Druck und damit zusammenhängend gering ausgebildete andere Eigenschaften wahrer Lösungen besitzen. Eine Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Hydrosolen kann nach dem Verhalten beim Eintrocknen getroffen werden, die auch ungefähr für die Elektrolyteneinwirkung zutrifft.

Bei Einwirkung des elektrischen Stromes verhalten sich Suspensionen und Hydrosole (nur quantitative Unterschiede bestehen zwischen beiden) vollkommen gleich, indem die Teilchen sich gegen das Lösungsmittel verschieben, offenbar also eine Ladung tragen. Die Wanderungsrichtung erfährt namentlich durch H˙, OH′ und mehrwertige Ionen in minimaler Konzentration starke Beeinflussung. H˙ und mehrwertige Kationen verschieben die elektrische Ladung der Teilchen nach der positiven, OH′ und mehrwertige Anionen nach der negativen Seite, andere einwertige Ionen wirken erst in verhältnismässig konzentrierter Lösung. Von einer bestimmten Minimalkonzentration an, dem Schwellenwerte, verwandeln Elektrolyte die hier in Betracht kommenden Hydrosole im allgemeinen in das Gel: das Hydrosol erfährt eine irreversible Zustandsänderung; dabei setzt sich die Elektrolytwirkung zusammen aus einer fällenden des den Hydrosolteilchen entgegengesetzt geladenen Ions des Elektrolyten, wobei die Wertigkeit dieses Ions eine ausschlaggebende Rolle spielt, und einer schützenden des Ions mit gleicher Ladung. Es ist weiter ein zeitlicher Verlauf der Elektrolytenwirkung zu beobachten, da diese von der Art des Zusatzes des Elektrolyten abhängt und Elektrolytzusätze, die unter dem Schwellenwerte bleiben, überhaupt keine Fällungswirkung auch nach langer Zeit ausüben.

Amorphe Stoffe haben die Fähigkeit, gelöste Stoffe zu absorbieren. Es treten hierbei Gesetzmässigkeiten auf, welche sich durch ein modifiziertes Henrysches Verteilungsgesetz fixieren lassen. Dabei ist manchmal zu beobachten, dass der gelöste Körper Hydrolyse erleidet, indem ein hydrolytisches Spaltstück vorzugsweise vom amorphen Stoffe festgehalten wird. Bei der Gelbildung der Hydrosole durch Elektrolyte tritt Adsorption erst durch die Gelbildung ein und zwar wird immer meist unter hydrolytischer Spaltung des Elektrolyten also Titeränderung der Lösung das dem Hydrosol entgegengesetzt geladene Ion des fällenden Elektrolyten vom Gel festgehalten

und es lässt sich dieses adsorbierte Ion durch äquivalente Mengen gleichgeladener anderer Ionen ersetzen. Ausser Titeränderung treten in vielen Fällen auch andere Reaktionsänderungen ein, die bei der Gelbildung statthabende Reaktion hängt von den, von den Hydrosolteilchen aufgenommenen und abgegebenen Ionen ab.

- Entgegengesetzt geladene Hydrosole fällen sich im allgemeinen gegenseitig aus, dabei ist ein Fällungsoptimum zu beobachten. Von einer chemischen Affinität kann aber nicht die Rede sein, sondern es handelt sich um „Zustandsaffinität". Diese gegenseitigen Fällungen sind von grosser Bedeutung für die Färberei, die Gerberei, die Abwässerreinigung und die Bakterienagglutination.

Wie die Hydrogele die in bezug auf die ursprüngliche Ladung der Hydrosole entgegengesetzt geladenen Ionen von Elektrolyten adsorbieren, halten die Hydrosole gleichgeladene Ionen fest, oder erhalten vielleicht erst ihre Ladung durch diese Ionen. Daher kommt es, dass durch Dialyse die Hydrosole nicht von allen Elektrolyten zu befreien sind und meist durch Entfernung gewisser Ionen gelatiniert werden. Umgekehrt werden oft Gele durch gewisse Ionen wieder in Hydrosole verwandelt.

Die Hydrosole sind labile Gebilde, die einem stabilen Gleichgewichte mit geringer Geschwindigkeit zustreben. Die Entstehung der Ladung eines Hydrosoles, überhaupt die Bildung einer Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen durch Elektrolyte kann man aus den Teilungskoeffizienten, die für beide Ionen eines Elektrolyten meist verschieden sind, erklären. Es wurde zunächst diese Potentialdifferenz zum Teil unter Heranziehung der Oberflächenspannung verantwortlich für die Beständigkeit der Hydrosole gemacht, und der isoelektrische Punkt als der der grössten Unbeständigkeit Elektrolyten gegenüber angesehen. Oft ist aber gerade dieser Punkt der der grössten Beständigkeit der Hydrosole, und es wurde deshalb später unter Bezugnahme auf die Tatsache, dass durch Elektrolytwirkung entstandene Gele stets isoelektrisch mit der Lösung sind, angenommen, dass das dem Hydrosole entgegengesetzt geladene Ion des fällenden Elektrolyten als Kondensationskern den Hydrosolteilchen gegenüber wirkt, woraus sich ungezwungen auch die Adsorptionswirkung der Hydrosole bei der Gelbildung ergibt. In vielen Fällen lässt sich diese Adsorptionswirkung als Ionenreaktion erkennen. Alle diese Verhältnisse lassen sich besonders leicht und klar an den Hydrosolen von Silbersalzen, namentlich dem des Jodsilbers, studieren.

Es wäre wünschenswert, dass die Fällungs- und Adsorptionserscheinungen bei Einwirkung von Elektrolyten auf Hydrosole möglichst eingehend und systematisch wieder und neu untersucht würden, um in diese Verhältnisse, die noch bei weitem nicht geklärt sind, einen tieferen Einblick zu gewinnen.

Autoreferat.

1225. Bredt, J. — „*Untersuchungen über die Konstitution des Kamphers und seiner Derivate. IX. Abhandlung. Über die Elektroreduktion der Kamphokarbonsäure zu Borneolkarbonsäure und über Dehydroborneolkarbonsäure. (Mitbearbeitet von V. Burkheiser.)*" Lieb. Ann., Bd. 348, p. 199—209, 1906.

Die Reduktion der Kamphokarbonsäure, die durch rein chemische Mittel nicht ausführbar war, gelang auf elektrolytischem Wege in alkalischer Lösung unter Anwendung von Kaliumamalgam als Kathode. (Vgl. noch den p. 201 beschriebenen Apparat.)

Die in kochendem Wasser ziemlich leicht lösliche Borneolkarbonsäure

besitzt nach erfolgter Reinigung den Schmelzpunkt 170—171 °. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lll} CH_2 — CH — CHCOOH & & CH_2 — CH — CHCOOH \\ | \quad CH_3—C—CH_3 \quad | & + H_2 = & | \quad CH_3—C—CH_3 \quad | \\ CH_2 — C — CO & & CH_2 — C — CHOH \\ \quad\quad | & & \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 & & \quad\quad CH_3 \end{array}$$

Beim Destillieren der Borneolkarbonsäure im Vakuum entsteht die ungesättigte Dehydroborneolkarbonsäure $C_{14}H_{16}O_2$, Schmelzpunkt 112—113, die im Gegensatz zu dieser mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

(Organisches Lab. der technischen Hochschule zu Aachen.)

H. Grossmann.

1226. Vanzetti, B. L. — *„Sui composti siliciati del ferro. Un caso di formazione di silicurci nel forno elettrico."* (Über die Silizide des Eisens. Ein Fall von Silizidbildung im elektrischen Ofen.) Gazz. chim. ital., XXXVI, I, p. 498—513, 1906.

Die Silizide und die Carbide haben heute grosses praktisches Interesse für die Metallurgie, da sie die Eigenschaften z. B. der Eisensorten erheblich beeinflussen.

Speziell die Silizide des Eisens kommen heute unter dem Namen Ferrosilizium mit über 50 % Silizium in den Handel. Der Verf. stellt die Literatur über Ferrosilizide zusammen und bespricht ausführlich die Arbeiten von Hahn, Moissan, de Chalmot und Lebeau. Letzterer stellte die drei gut charakterisierten Verbindungen Fe_2Si, FeSi und $FeSi_2$ her. Während verschiedene Autoren wie Le Chatelier und Stead annehmen, dass im Stahl Silizium wie Kohlenstoff als feste Lösung gebunden sei, nimmt Lebeau die Existenz von Fe_2Si an.

Die Existenz von Ferrosiliziden und zwar von Gemischen, aus denen FeSi und Fe_2Si sowie $FeSi_2$ in annähernd reinem Zustand isoliert werden konnte, wurde vom Verf. in einer Schmelze von Sand, Kalk und 3 %igem Fe-haltigen Kohlenstoff (Koks) beobachtet. Die Bildung der Silizide erklärt sich bei der hohen Temperatur durch die grosse Affinität des in Freiheit gesetzten Siliziums zum Eisen resp. zum Eisenkarbid. Die Anwesenheit des Eisens begünstigt die Reduktion der SiO_2 durch Kohlenstoff. Trotz der nur geringen Eisenmenge fanden sich am Boden des Ofens grössere Mengen der Silizide, welche infolge ihres grösseren spezifischen Gewichts zu Boden gesunken waren.

Auch zur Herstellung von industriell gewonnenem Ferrosilizium benutzt man den elektrischen Strom zur Erzielung der zur Silizidbildung notwendigen hohen Temperatur. So erklären sich auch die Vorkommnisse von Siliziden in den Schlacken.

(Laboratorio di chimica generale R. Scuola superiore di Agricoltura, Milano.)

H. Grossmann.

Photochemie einschl. Photographie.

1227. Ciusa, R. — *„Azione chimiche della luce."* (Chemische Wirkungen des Lichtes.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, p. 136—138, 1906.

Cis-Transisomere ungesättigte Verbindungen gehen unter dem Einfluss des Lichtes in Cis-Verbindungen über. Da nach Hantzsch (Chem. Ber., 27, p. 1702) eine ausserordentliche Ähnlichkeit zwischen der Äthylenisomerie

und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, so sollte nach der Ansicht des Verf. der Übergang der labilen Syndiazoverbindungen

$$\begin{matrix} R—N \\ \| \\ X—N \end{matrix}$$

in die stabilen Antidiazokörper

$$\begin{matrix} R—N \\ \| \\ N—X \end{matrix}$$

auch unter dem Einflusse des Lichtes eintreten, besonders da Ciamician und Silber (Accad. dei Lincei [5], XII, II, p. 528, 1903) eine ähnliche Reaktion bei der Umwandlung der Nitrobenzaldoxime

$$\begin{matrix} (o, m, p)\ NO_2 \cdot C_6H_4CH \\ \| \\ HON \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} (o, m, p)\ NO_2C_6H_4CH \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

beobachtet hatte. Der Verf. fand diese Ansicht bei dem Cyanid des symmetrischen Tribromdiazobenzols vom Schmelzpunkt 59 °, das zuerst von Hantzsch und Schulze (Chem. Ber., 28, p. 666) erhalten wurde, bestätigt.

3 g des Cyanids wurden in 20 g trocknen Benzol gelöst und dem intensiven Sonnenlicht 3 Tage lang ausgesetzt. Es trat dann zum grossen Teil die Umwandlung in die Verbindung der Antireihe ein, während die im Dunkeln gehaltene Vergleichslösung von einer Farbenänderung von Gelb in Rot abgesehen, die unveränderte Synverbindung lieferte.

(Laboratorie di Chimica agraria dell' Università di Bologna.)

H. Grossmann.

1228. Seddig, M. — *„Eine Methode, das Newton-Helmholtzsche Farbendreieck zu projizieren.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. IV, p. 117 bis 120, 1906.

Verf. beschreibt einen einfachen, auf dem Prinzip der Halbschattenabblendung beruhenden Apparat zum Übereinanderprojizieren dreier, in den Grundfarben erscheinender Dreiecke. Die Helligkeitsmaxima jeder Farbe liegen an den Ecken des entstehenden Dreiecks; die Intensität der einzelnen Farbe nimmt von der entsprechenden Ecke nach der gegenüberliegenden Dreiecksseite gleichmässig ab. Das Prinzip der Halbschattenabblendung lässt sich wahrscheinlich auch für sensitometrische Messungen an photographischen Platten nutzbar machen. K. Schaum.

1229. Hertzsprung, Ejnar. — *„Notiz über die zeitliche Abnahme des Dämmerungslichtes.“* ZS. f. wissensch. Photogr., Bd. IV, p. 109—114, 1906.

Die zeitliche Abnahme des ultravioletten Teiles des Dämmerungslichtes wurde durch Exponieren von Veloxpapier (in einem Röhrenphotometer bzw. spät abends ohne ein solches) und durch Schwärzungsbestimmung mittelst einer Vergleichsskala ermittelt. Die gefundenen Werte befriedigen eine einfache Gleichung für den Zusammenhang zwischen Lichintensität und Zenithdistanz der Sonne. K. Schaum.

Chemie.

1230. v. Jüptner, H. — *„Einige Fragen aus der Chemie des Eisens.“* Chem. Ber., XXXIX, p. 2376—2402, 1906.

Der Vortr. glaubt den Wünschen der Chem. Gesellsch[illegible] ten zu entsprechen, wenn er aus der so umfangreichen Chem[illegible]

Teil herausgreift, welcher sich mit der Anwendung der Phasenlehre auf Eisenlegierungen beschäftigt, weil gerade diese sehr schwierigen Fragen zu ihrer definitiven Lösung noch vieler und intensiver Arbeit bedürfen, es also wünschenswert erscheint, recht viele Fachgenossen zur Mitarbeit anzuregen.

Nach Besprechung der Erscheinungen beim Abkühlen wässeriger Kochsalzlösungen, bei denen entweder Eis oder reines Salz ausfriert, wurde auf solche Lösungen übergegangen, bei denen sich ein isomorphes Gemenge von Lösungsmittel und gelöstem Körper abscheidet, und dann gezeigt, dass ganz ähnliche Veränderungen auch in festen Lösungen auftreten, aber dann immer mit einer plötzlichen Zustandsänderung des festen Lösungsmittels Hand in Hand gehen. Da sich nun die Eisenlegierungen ebenso, wie Lösungen verhalten, werden zunächst die Zustandsänderungen des reinen Eisens besprochen und erwähnt, dass man gegenwärtig ausser dem flüssigen (geschmolzenen) noch mindestens 3 feste allotrope Eisensorten unterscheidet (nämlich α-, β- und γ-Eisen).

Zu den technisch besonders wichtigen Eisenkohlenstofflegierungen übergehend, wird zunächst das Verhalten derselben beim E r s t a r r e n erörtert, und hierauf zu jenen Veränderungen übergegangen, die sich in denselben n a c h dem Erstarren vollziehen. Dieselben sind nach der Schnelligkeit der Abkühlung verschieden. Zunächst wird eine mässig langsame Abkühlung ins Auge gefasst und gezeigt, welche Änderungen im einfachsten Falle, d. i. dann eintreten, wenn das α- und β-Eisen keinen Kohlenstoff gelöst enthalten. In diesem Falle haben wir es mit einem metastabilen, aus Eisen und Eisenkarbid bestehenden System zu tun, während bei s e h r langsamer Abkühlung das stabile System: Eisen und Kohlenstoff, auftritt. Bei sehr rascher Abkühlung endlich (H ä r t u n g) unterbleibt die Umwandlung.

An die so entwickelten einfachsten Vorgänge knüpft der Vortragende eine kurze Besprechung der in Eisenkohlenstofflegierungen vorkommenden mikroskopischen Gefügebestandteile, deren wichtigste in Lichtbildern vorgeführt werden.

Nun wird auf den zweiten möglichen Fall übergegangen, dass auch α- und β-Eisen noch geringe Mengen Kohlenstoff gelöst enthalten können, und gezeigt, welche Veränderungen hierdurch die Lösungs- (bzw. Gleichgewichts-)diagramme im Systeme: Eisen und Eisenkarbid erleiden. Hieran reiht sich eine eingehende Besprechung der einzelnen Kurven eines solchen Systems, wobei auf die mögliche Bedeutung eines von Carpenter und Keeling in kohlenstoffreicheren Eisenlegierungen beobachteten Haltepunktes in der Kühlungskurve, sowie auf einen ähnlichen, bei etwa 600° C. mehrfach beobachteten Punkt hingewiesen wird. Es ergaben sich so eine Reihe von metastabilen Gleichgewichten, die näher besprochen werden.

Die endgültige Festlegung der Gleichgewichtskurven für das stabile System: Eisen und Kohlenstoff, das nun behandelt wird, stösst auf bedeutende Schwierigkeiten, so dass man sich einstweilen mit einer wahrscheinlichen Lösung des Problems begnügen muss.

Schliesslich werden alle besprochenen Gleichgewichtserscheinungen zu einem Gesamtschaubilde vereinigt, das allerdings ziemlich kompliziert, aber noch lange nicht so verwickelt ist, wie jene für andere Legierungen, für welche als Beispiel die Kupferzinnlegierungen angeführt werden.

Von anderen, bisher weniger studierten Eisenlegierungen werden — zur Vervollständigung des entworfenen Bildes — jene von Eisen und Silizium; Eisen und Phosphor; Eisen, Phosphor und Kohlenstoff; Eisen und Nickel; sowie von Eisen, Kohlenstoff und Nickel angeführt.

Autoreferat.

1231. Ranfaldi, F. — *„Studio cristallografico di alcuni sali doppi dell'idrazina."* (Kristallographische Untersuchung einiger Hydrazindoppelsalze.) Accad. dei Lincei Rend. [5], XV. II, p. 95—101. 1906.

Die Arbeit enthält die ausführliche kristallographische Untersuchung von 3 interessanten Doppelsalzen des Hydrazins, von denen die beiden ersten

$CuCl_2\ 2\ N_2H_5Cl\ 2\ H_2O$, Schmelzpunkt 87—88°,

hellblaue monokline durchsichtige Kristalle, die nach einiger Zeit trübe werden und

$CuCl_2N_2H_5Cl\ {}^1/_2\ H_2O$, Schmelzpunkt 149—150°,

grüne trimetrische Kristalle von Ferratini und Laganà, In alcuni sali doppi dell' idrazina (Messina è Tipografia Toscano. Agosto 1904) aus den gemischten wässerigen Lösungen von $CuCl_2$ und N_2H_5Cl erhalten wurden.

Die dritte noch nicht beschriebene Verbindung

$3\ CuBrN_2H_5Cl \cdot N_2H_5Br$

wurde ebenfalls von Ferratini aus den Komponenten dargestellt und ist bisher nicht beschrieben.

Quadratische Kristalle vom Schmelzpunkt 145—146, welche aus der Mutterlauge herausgenommen zuerst farblos sind, sich aber bald infolge Oxydation und Wasseranziehung hellgrün färben.

(Istituto di mineralogia della R. Università di Messina.)

H. Grossmann.

1232. Paal, C. — *„Über kolloidales Chlornatrium."* Chem. Ber., XXXIX, p. 1436—1441, 1906.

Nach Versuchen von A. Michael (Ber. chem. Ges., XXXVIII, 3217) scheidet sich bei der Einwirkung von Chloressigester auf in Benzollösung dargestellten Natriummalonsäureester oder Natracetessigester kein Chlornatrium ab, wie zu erwarten gewesen wäre, während bei Anwendung von Äther oder Alkohol als Lösungsmittel die Reaktion unter NaCl-Abscheidung normal verläuft. Michael nimmt daher an, dass unter den obigen Versuchsbedingungen sich Na und Cl enthaltende Additionsprodukte bilden, die erst unter dem Einfluss dissoziierender Lösungsmittel, wie z. B. einer Spur Wasser, in NaCl, das auskristallisiert, und in die betreffende organische Verbindung zerfallen. Nach der Beschreibung, die Michael von den erwähnten Lösungen der hypothetischen Additionsprodukte gibt, handelt es sich hierbei um kolloidale Flüssigkeiten. Dies führte den Verf. zur Vermutung, dass in den Lösungen keine Additionsprodukte, sondern das Organosol des Chlornatriums neben dem organischen Reaktionsprodukt enthalten sei.

Der Beweis für diese Annahme konnte durch Fällung der kolloidalen Lösungen mit Petroläther geliefert werden. Die so entstandene Fällung enthält 70—80 % NaCl, während das hypothetische Additionsprodukt nur etwas über 18 % NaCl enthalten sollte. Die mit Petroläther erhaltenen Fällungen lösen sich wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in Benzol, doch geht die Löslichkeit nach kurzer Zeit verloren. Auch als Organogel lässt sich das NaCl erhalten, wenn man Chloressigester mit Na-Malonester in Benzollösung längere Zeit erhitzt. Das Gel scheidet sich dann als orangegefärbte Gallerte aus, die ebenfalls bis zu 80 % NaCl enthält. Die durch Petroläther erhaltenen, festen NaCl-Organosole enthalten auch organische Substanz adsorbiert und gleichen dadurch den auf verschiedenen anderen Wegen erhaltenen Adsorptionsverbindungen von anorganischen Hydrosolen mit organischen Schutzkolloiden. **Autoreferat.**

1233. Paal, C. und **Lenze**, Wilhelm. — *„Über kolloidales Kupferoxyd.“* Chem. Ber., XXXIX, p. 1545—1549, 1906.

Ebenso wie die Silber- und Quecksilbersalze der Lysalbin- und Protalbinsäure (Chem. Ber., XXXV, 2195) durch Natronlauge in die Hydrosole des Silberoxyds (Chem. Ber., XXXV, 2206) und Quecksilberoxyds (Chem. Ber., XXXV, 2219) und die Natriumsalze der oben erwähnten Säuren übergeführt werden, verhalten sich auch protalbin- und lysalbinsaures Kupfer. Diese werden durch Natronlauge zu blauvioletten Flüssigkeiten gelöst, in denen die Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Kupferhydroxyds mit protalbin- resp. lysalbinsaurem Natrium enthalten sind. Die Hydrosole werden durch Dialyse gereinigt und nach dem Eindampfen in Gestalt spröder, schwarzer bis schwarzblauer Lamellen erhalten, die völlig beständig und leicht wieder in Wasser zu den ursprünglichen Hydrosolen löslich sind. Durch abwechselnden Zusatz von Kupfersulfat und Natronlauge zu protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium lassen sich auch kupferreiche Hydrosole darstellen, die, in der angegebenen Weise gereinigt und eingedampft, feste Hydrosole mit einem Cu-Gehalt bis zu 25 % liefern. Die flüssigen Hydrosole erscheinen im reflektierten Licht je nach dem Cu-Gehalt und der Konzentration der kolloidalen Lösung tiefblaumilchig bis schwarz, im durchfallenden Licht blauviolett bis braun. Gegen Ammoniak verhalten sich die Kupferoxydhydrosole denen des Silberoxyds analog (l. c.). Es entsteht diffusibles Kupferoxydammoniak. Autoreferat (Paal).

1234. Paal, C. und **Lenze**, Wilhelm. — *„Über die rote und blaue Modifikation des kolloidalen Kupfers.“* Chem. Ber., XXXIX, p. 1550—1557, 1906.

Werden die vorstehend erwähnten Adsorptionsverbindungen von kolloidalem Kupferoxyd mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium in wässeriger Lösung mit Hydrazinhydrat in geringem Überschuss erwärmt, so tritt Reduktion ein, wobei sich die Flüssigkeit erst milchig gelb (Bildung von kolloid. Kupferoxydul) und schliesslich prächtig rot färbt. Das so gewonnene Hydrosol enthält die bisher unbekannte rote Modifikation des kolloidalen Kupfers. Arbeitet man mit konzentrierteren Lösungen, so bildet sich das schon bekannte blaue Kupferhydrosol. Man kennt nun beim Kupfer ebenso wie schon vorher beim Gold eine beständige rote und eine weniger beständige blaue, kolloidale Modifikation. Mit der Auffindung der kolloidalen, roten Form des Kupfers kann auch die Frage nach dem färbenden Bestandteil des Kupferrubinglases und des Hämatinon als entschieden gelten. Die färbende Substanz ist rotes, kolloidales Kupfer.

Das rote Kupferhydrosol lässt sich durch Eindampfen in fester Form gewinnen. Vor Oxydation durch den Luftsauerstoff geschützt, bewahren diese Präparate lange Zeit ihre Löslichkeit. Das flüssige Kupferhydrosol oxydiert sich an der Luft über das Kupferoxydul zu kolloidalem Kupferoxyd. Versetzt man die flüssigen, roten Kupferhydrosole, welche protalbin- oder lysalbinsaures Natrium adsorbiert enthalten, vorsichtig mit verdünnten Säuren, so fällt das feste Kupferhydrosol in Kombination mit freier Protalbin- resp. Lysalbinsäure aus. Die Fällung löst sich in verdünntem Alkali wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften. Ein solches Präparat enthielt über 78 % Cu. Die festen Hydrosole bilden schwarze, glänzende Lamellen mit purpurnem Oberflächenschimmer.

Die rote Modifikation des kolloidalen Kupfers lässt sich auch auf

trockenem Wege durch Erhitzen der im vorhergehenden Referat erwähnten kolloidalen Kupferoxydpräparate im Wasserstoffstrom auf 200° erhalten.

Das blaue Kupferhydrosol in Kombination mit freier Protalbin- oder Lysalbinsäure wurde durch Fällung des flüssigen Hydrosols mittelst verd. Säuren erhalten. Die Fällung löst sich in Alkali wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften, ist aber sehr unbeständig.

Autoreferat (Paal).

1235. Rabe, O. — *„Thalliumoxyde. II. Abhandlung."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 50, p. 158—170, 1906.

Thallioxyd wird durch Flammengase bereits bei 65° erheblich unter Bildung von normalem und primärem Thallosulfat verändert. Dabei findet Gewichtszunahme statt. Die Einwirkung geht bei braunem Oxyd bedeutend schneller vor sich als bei dem schwarzen (vgl. ZS. f. anorg. Chem., Bd. 48, p. 427, 1906). Bildung von Karbonat findet nicht statt. Koppel.

1236. Bone, W. A. and **Drugman,** J. — *„The Explosive Combustion of Hydrocarbons."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 660—682, 1906.

The authors' results, obtained in a study of the explosive combustion of gaseous hydrocarbons, show that the theory of preferential combustion of carbon cannot be applied to hydrocarbon flames. Hydroxylated molecules are the first products in explosive as in slow combustions, differences in the end-results being due to differences in the thermal decompositions which ensue.

When, in the system

$$C_xH_y + x/2\,O_2,$$

the hydrocarbon is a paraffin, explosive combustion results in the separation of carbon, and a large formation of steam, but when C_xH_y is an olefine the cooled products consist almost entirely of carbon monoxide and hydrogen, no separation of carbon taking place,

$$C_nH_{2n} + n/2\,O_2 = n\,CO + n\,H_2.$$

When the proportion of oxygen to olefine is smaller than in the above equation carbon separates in the flame, and much steam is formed.

In mixtures of hydrocarbon and hydrogen with insufficient oxygen to complete the initial stages of combustion of the hydrocarbon, the hydrogen remains almost entirely unoxidised, the affinity of the hydrocarbon for oxygen being enormously greater at high temperatures than that of hydrogen.

E. W. Lewis.

1237. Biilmann, E. — *„Studien über organische Thiosäuren. II."* Lieb. Ann., 348, p. 120—132, 1906.

Die organischen Thiosäuren sind nach dem Verfahren von Biilmann (Ann., 339, p. 351, 1905) aus halogensubstituierten organischen Säuren, welche in die entsprechenden Xanthogenatverbindungen übergeführt werden, die dann ihrerseits mit Ammoniak unter Bildung von Xanthogenamid und Ammoniumsalzen der Thiosäuren gespalten werden, leicht zugänglich geworden.

Die vorliegende Arbeit enthält genaue Angaben über reine Thiosäuren, die zum Teil bisher nicht analysiert worden waren.

1. Thioglykolsäure $HS \cdot CH_2COOH$. Öl. Siedepunkt 102,5—103 bei 13 mm Hg. Spez. Gew. 1.326 bei 17,3°.
2. Thiomilchsäure $CH_3 \cdot CH \cdot SH \cdot COOH$. Bei gewö[illegible] etwas ölige Flüssigkeit, die bei Eiswasserküh[illegible]

starrt. Die Kristalle schmelzen erst bei etwa 10°. Siedepunkt 99,5—101 bei 15 mm Hg und 98,5—99 bei 14 mm Hg.

3. Thiohydracrylsäure $HS \cdot CH_2CH_2COOH$. Die Säure ist nicht, wie man früher (Loven, Journ. f. prakt. Chem. [2], 29, p. 376, 1884; Ber., 29, p. 1137, 1896) annahm, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, sondern ein weisser kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 16,8°. Siedepunkt 110,5—111,5 bei 15 mm Hg. Spez. Gew. 1,218 bei 20,8°.
4. Thiooxyisobuttersäure $(CH_3)_2 = C(SH)COOH$. Kristallinisch. Siedepunkt 101—102 bei 15 mm Hg. Die zur Darstellung dienende Xanthogenatisobuttersäure $(CH_3)_2 = CH(C_2H_5OCS_2) \cdot COOH$ schmilzt, aus heissem Wasser umkristallisiert, bei 102—103°. Mit Jod erhält man aus der Thiooxyisobuttersäure, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich, α-Disulfidbuttersäure.

(Chem. Lab. der polytechnischen Lehranstalt Kopenhagen.)

H. Grossmann.

1238. Biilmann, E. — „*Studien über organische Thiosäuren. III.*" Lieb. Ann., Bd. 348, p. 133—143, 1906.

Die Arbeit von Holmberg (Journ. f. prakt. Chem. [2], 71, p. 264, 1905) über Derivate der Trithiokohlensäure veranlasst den Verf. zur Wiedergabe seiner schon vor längerer Zeit in dänischer Sprache veröffentlichten Versuche über organische Derivate der Trithiokohlensäure, die mit Holmbergs Angaben nicht übereinstimmen. Von Interesse ist besonders die Angabe über ein Kaliumtrithiokarbonat $K_6H_2C_3S_8O_2$, welches an Stelle des gewünschten neutralen Salzes K_2CS_3 beim Versetzen einer mit Schwefelwasserstoffgas vollständig gesättigten Kalilauge mit Schwefelkohlenstoff als rotgelber kristallinischer Körper ausfällt und bei sofortiger Filtration sehr nahe das Atomverhältnis S : K = 1,33 zeigt.

Diese Angabe bestreitet Holmberg. Aus seinen Analysen, welche das Verhältnis S : K = 1,398 und S : K = 1,414 zeigen, lässt sich aber kein Schluss auf die Berechtigung der Formel K_2CS_3, welche S : K = 1,5 verlangt, ziehen.

(Chem. Lab. der polytechnischen Lehranstalt Kopenhagen).

H. Grossmann.

1239. Fromm, E. — „*Über ungesättigte Disulfide.*" Lieb. Ann., Bd. 348, p. 144—160, 1906.

Für die Konstitution der ungesättigten Disulfide, zu denen Hantzsch und Wolwekamp (Ann., 331, p. 270) auch die Persulfozyansäure gehört, lassen sich auf Grund der experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren, die ausführlich besprochen werden, folgende Regeln ableiten.

1. Disulfide werden entweder von Alkalien oder Aminen nicht gespalten; in diesem Falle enthalten sie entweder keine Doppelbindungen oder wenigstens keine benachbarten Doppelbindungen.
2. Disulfide werden von Alkalien oder Aminen ohne Abscheidung von elementarem Schwefel gespalten; in diesem Falle enthalten sie Doppelbindungen, welche dem Schwefel benachbart in beständigen Ringen stehen, z. B. Phenyldisulfid.
3. Disulfide werden von Alkalien und Aminen unter Abscheidung von Schwefel gespalten und enthalten dann dem Schwefel benachbarte Doppelbindungen in offener Kette.

Neues experimentelles Material auf diesem Gebiet enthalten die folgenden Abhandlungen von E. Fromm und K. Schneider:

Über Dithiobiurete (Ann., 348, p. 161—174) und Einwirkung von Phenylhydrazin auf ungesättigte Disulfide. Synthese von Triazolen (Ann., 348, p. 174—198, 1906).

(Chem. Inst. d. Univ. Freiburg i. B.) H. Grossmann.

1240. Fichter, F. und Schwab, J. — „*Über β-Methylglutaconsäuren.*" Lieb. Ann., Bd. 348, p. 251—256, 1906.

Verseift man den schon von Feist (Ann., 345, p. 60 ff., 1906) kurz beschriebenen β-Methylkarboxylglutaconsäureester

$$\begin{array}{l} \quad\quad\; CH(COOC_2H_5)_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3—C \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\; CH \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

vom Siedepunkt 162—163 mit Baryumhydroxylösung, so erhält man die beiden stereoisomeren β-Methylglutaconsäuren, die durch Benzol, in dem Transverbindung vom Schmelzpunkt 116 ° schwer löslich ist, getrennt werden können. Der Schmelzpunkt der Cis-Säure liegt bei 159 °. Die Erdalkalisalze beider Säuren besitzen denselben Wassergehalt; die Salze der cis-Säure kristallisieren aber leichter. Während isomere Säuren, wie z. B. die Fumar- und Maleïnsäure, grosse Unterschiede in den Dissoziationskonstanten aufweisen, sind die Differenzen hier gering.

trans-β-Methylglutaconsäure.

V =	16	32	64	128	256	512	1024
Δ =	17,14	24,39	34.10	47,60	64,80	87,96	116,33
K =	0,0135	0,0141	0,0141	0,0143	0,0140	0,0139	0.0136

K (Mittel) = 0,0139.

cis-β-Methylglutaconsäure.

V =	16	32	64	128	256	512	1024
Δ =	17,03	22,94	32,89	45,44	62,72	85,50	110,0
K =	0,0134	0,0124	0,0131	0,0130	0,0130	0,0130	0,0130

K (Mittel) = 0,0129.

Nach Feist ist die trans-Säure die stabile, die cis-Verbindung die labile Form, denn es gelang ihm die Umwandlung der hochschmelzenden Säure m[it] Natronlauge in die Säure vom niedrigen Schmelzpunkt. Im Gegens[atz] hierzu fanden die Verff., dass durch Kochen mit NaOH auch die u[m]gekehrte Reaktion ausführbar ist, weshalb sie unter diesen Bedingun[gen] ein Gleichgewicht beider Säuren annehmen, bei dem allerdings die nied[ri]g schmelzende Säure vorherrscht.

Die Addition von Brom an die trans-β-Methylglutaconsäure, die Feist nicht gelang, wurde durch Arbeiten im Sonnenlicht erzielt und so die Verbindung $C_6H_8O_4Br_2$ in weissen bei 145 ° schmelzenden Kristallen erhalten. Durch Erhitzen der trans-β-Methylglutaconsäure mit Anilin und mit p-Toluidin entstanden die gut charakterisierten Anile und p-Tolile vom Schmelzpunkt 166 resp. 164 und Siedepunkt 186 ° bei 14 mm Hg resp. 236—240 bei 15 mm Hg, die vermutlich der cis-Reihe angehören.

(Basel, Chem. Inst. d. Univ.) H. Grossmann.

1241. Hedley, E. P. — „*The Dynamic Isomerism of Phloroglucinol.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 730—734, 1906.

By applying the method adopted by Baly and Ewbank in the study of the phenols (Trans. Chem. Soc., 87, p. 1347, 1905; This Review III, p. 217, 1906), to the case of phloroglucinol, the author has obtained spectrographic results which lead to the following conclusions:

1. Phloroglucinol exists in neutral solutions in both the ketonic and enolic modifications. That this is the case is shown from the fact that the absorption curve of its trimethyl ether is less persistent than that of phloroglucinol itself, and also because the equilibrium between the two forms is disturbed by the introduction into the solution of alkali and acid.
2. In neutral solution, the enolic form of phloroglucinol is greatly in excess of the ketonic form. This can be seen by comparing the curves of pyrogallol and phloroglucinol, the former being entirely enolic.
3. The change taking place on the introduction of a „third substance" is not tautomeric, but is more correctly described, after Lowry's definition, as a case of dynamic isomerism.
4. The equilibrium between the two forms of phloroglucinol in neutral solution is not affected by the class of solvent used.

E. W. Lewis.

1242. Bone, W. A. and **Andrew,** G. W. — *„The Interaction of Well-dried Mixtures of Hydrocarbons and Oxygen."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 652—659, 1906.

The rigid exclusion of moisture by means of the best-known method of desiccation, such as would practically inhibit the combustion of hydrogen, has little, if any, influence on the rate of oxidation of ethylene; and the results obtained with ethylene are confirmed by experiments with acetylene and with ethane.

On the whole the initial rate of oxidation, and consequently the accumulation of aldehyde, was greater in the dried than in the undried gases. Actual ignition never took place in the heated tubes containing the mixtures of gases except when the gases were dry.

E. W. Lewis.

1243. Wegscheider, R. — *„Zur Tautomerie der Aldehydsäuren."* Verh. d. Ges. Deutscher Naturf., 77. Versammlung, II[1], p. 93—94, 1906.

Ist grösstenteils bereits nach anderer Quelle referiert (dieses Centralbl., Bd. 2, p. 727—728 und Bd. 3, p. 117, 154). Auch Anomalien bei den Affinitätskonstanten der Phenole können auf tautomere Umlagerung bezogen werden.

Autoreferat.

1244. Carrasco, O. und **Padoa,** M. — *„Sulla formazione e scomposizione del nucleo indolico per mezzo dell'azione catalitica del nickel."* (Über die Bildung und Aufspaltung des Indolrings durch katalytisch wirkendes Nickel.) Accad. dei Lincei Rend., [5] XV, p. 699—703, 1906.

Bei der Reduktion des Indols, welches nach der Methode von Ciamician und Zatti (Ber. 22, 1976) dargestellt wurde, wurde beim Erhitzen desselben mit Nickel in einer Wasserstoffatmosphäre auf 220° eine Base erhalten, die ein Atom C weniger enthielt. Es entstand o-Toluidin

$$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$$

als Endprodukt der Reaktion.

Umgekehrt geht Monomethylorthotoluidin $C_6H_4CH_3 \cdot NHCH_3$ bei 300° bei Gegenwart von Nickel in einer Wasserstoffatmosphäre in Indol über.

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_3\\NH\end{matrix}\right>CH_3 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right>CH$$

Es liegt also eine umkehrbare Reaktion vor.

Auch andere am Stickstoff methylierte Substanzen verhalten sich nach Versuchen der Verff., die noch ergänzt werden sollen, ähnlich.

Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

H. Grossmann.

1245. Padoa, M. und **Carughi,** A. — „*Sulla trasformazione della chinolina in metilchetolo.*" (Über die Umwandlung von Chinolin in Methylketol.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, p. 113—118. 1906.

Als Fortsetzung der Studien über die Einwirkung des feinverteilten Nickels auf heterozyklische Verbindungen (Padoa, Accad. dei Lincei Rend. [5], XV, I, p. 219; Carrasco und Padoa, ibid., p. 699, 1906) wurde Chinolindampf der reduzierenden Einwirkung des Nickels bei 260—280 ° unterworfen, wobei neben unverändertem Chinolin, Toluidin, Methylorthotoluidin und Methylketol erhalten wurde.

Es wird also bei der Reaktion der eine Sechsring des Chinolins aufgespalten, darauf tritt Bildung eines Fünfrings ein.

CH₃ CH CH₃ CH₂ C · CH₃ N NH NH

Chinolin Methylorthotoluidin Methylketol

Die Entstehung von Toluidin ist bisher nicht erklärt.

Die Verff. beabsichtigen ihre Studien auf andere stickstoffhaltige Ringsysteme auszudehnen.

(Lab. di Chimica generale della R. Università di Bologna.)

H. Grossmann.

1246. Balbiano, L. — „*Azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici.*" (Die Einwirkung der wässerigen Lösung von Merkuriazetat auf Verbindungen der Olefinreihe.) Gazz. chim., XXXII, p. 237—251, 1906.

In der vorliegenden Mitteilung gibt der Verf. einen zusammenfassenden Überblick über eine grosse Anzahl von Einzeluntersuchungen, die er mit den Herren Paolini, Nardacci, Tonazzi, Luzzi, Bernardini, Cirelli, Mammola Vespignani (Gazz. chim., XXXV, p. 251—301, 1906) über die Einwirkung von Merkuriazetat auf ungesättigte Verbindungen verschiedener Art, die zur Olefinreihe gehören, ausgeführt hat.

Es ergab sich, dass aromatische Kohlenwasserstoffe und zyklische Verbindungen der Formel C_nH_{2n} nicht mit Merkuriazetat reagierten, während Olefine mit offener Kette sofort in Reaktion treten, wobei Merkuriazetat zum Merkurosalz reduziert wird und der Kohlenwasserstoff zum Keton oxydiert wird.

Es liess sich so die Anwesenheit von Olefinen C_nH_{2n} im natürlichen Petroleum nachweisen. Durch die oxydierende Wirkung des **Merkuriazetats**, welches nach der Gleichung

$$2\,Hg(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2\,HgC_2H_3O_2 + H_2C_2O_4 + O$$

Sauerstoff liefert, liess sich in amerikanischem Petroleum Hexylen nachweisen, dessen Vorhandensein aus den Spaltungsprodukten,

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CO \\ \\ O{=}C{-}H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Azeton und Propionaldehyd, hervorging.

Die Reaktion verläuft langsam und bei gewöhnlicher Temperatur, sie besitzt daher für den Abbau organischer Verbindungen grosse Bedeutung. Die Unterscheidung der beiden isomeren Reste C_3H_5

Propenylrest $-CH{=}CH - CH_3$ und

Allylrest $-CH_2{=}CH{=}CH_2$

ist mit Hilfe des Merkuriazetats möglich.

Die Allylverbindungen geben Merkuriadditionsprodukte

z. B.: $(CH_3O)_2{=}C_6H_3CH_2CH{=}CH_2$ gibt $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_5\langle^{HgC_2H_3O_2}_{OH}$
Methyleugenol

während Propenylverbindungen 2 Sauerstoffatome addieren und zu Glykolen resp. deren Hydrationsprodukten Aldehyden oxydiert werden.

z. B.: $(CH_3O)_2{=}C_6H_3CH{=}CHCH_3$ gibt $(CH_3O)_2C_6H_3CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$.
Methylisoeugenol

Auch Terpene, wie Pinen und Kampfer reagieren. Pinen gibt Dioxypinen $C_{10}H_{16}O_2$; es enthält die Propenylgruppe, während Kampfer ein kompliziertes Additionsprodukt

$$C_{10}H_{16}O(Hg[C_2H_3O_2])_2$$

liefert.

Dieses setzt sich mit Alkalichloriden, wie alle ähnlichen Allylverbindungen zu einer chlorhaltigen Verbindung $C_{10}H_{16}O(HgCl)_2$ um, wobei der Essigsäurerest gegen Chlor ausgetauscht wird. Auf die Einzelheiten dieser experimentell sehr interessanten wichtigen Arbeiten kann hier nur verwiesen werden.

Istituto Chimico Farmaceutico dell'Università di Roma.

H. Grossmann.

1247. Tarugi, N. — *„Intorno alla determinazione di piccole quantità di manganese e sopra un nuovo metodo di formazione del glicerosio."* (Über die Bestimmung kleiner Manganmengen und über eine neue Methode der Bildung von Glyzerose.) Gazz. chim. ital., Bd. XXXVI, I, p. 332—347, 1906.

Die Reaktion des Bleidioxyd in saurer Lösung auf Mangansalze, welche zur Bildung von Permangansäure führt, wird verschiedenen Autoren zugeschrieben. Nach der Ansicht des Verfs. haben sich besonders Forchhammer (Das Mangan, Kopenhagen, 1820) und Walter Crum (Ann., 60, p. 219) um die Ausarbeitung der Reaktion verdient gemacht, weshalb man die Reaktion als Crum-Forchhammersche Manganreaktion bezeichnen sollte.

Für die kalorimetrische Bestimmung ist diese Reaktion jedoch zu unsicher, was noch mehr von der Methode von Brunner (Bull. Soc. Chim., 21, p. 378, 1874) gilt. Die neue Methode des Verfs. beruht auf der Lös-

lichkeit des Manganhydroxyds $Mn(OH_2)$ in Glyzerin und auf der leichten Oxydierbarkeit solcher Lösungen durch Luft oder noch schneller durch Sauerstoff resp. Hypochlorit. Hierbei entsteht eine rubinrote Färbung, deren Intensität genau der Menge Mangan entspricht.

Die praktische Ausführung gab von der Genauigkeit der Methode Zeugnis. Die Gegenwart von Eisen, Nickel, Thalliumsalzen ist ohne erheblichen Einfluss auf die Färbung, während Kobalt- und Kupfersalze in Mengen über 1 ‰ störend wirken. Da sich mit Hilfe der Reaktion noch 0,00001 g Mn nachweisen lässt, besitzt sie für biologische und mikrochemische Zwecke Bedeutung.

Der störende Einfluss der Kobaltsalze erklärt sich durch die bei Gegenwart dieser Salze selbst schon in 1 ‰iger Lösung beobachtete Bildung von Glyzerose bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Glyzerin. Diese Reaktion besitzt gewisse Ähnlichkeit mit der Entstehung der Glyzerose aus Bleiglyzerat durch oxydierend wirkendes Brom (Fischer und Tafel, Chem. Ber., 21, p. 2635). Die Identität der Glyzerose wurde mit Hilfe des Hydrazons, Schmelzpunkt 158—159, nachgewiesen. Das Kobalt wirkt schon in kleinen Mengen katalytisch als Sauerstoffüberträger, da intermediar bald wieder zerfallende Superoxyde entstehen.

Die Rotfärbung in der oxydierten Manganglyzerinlösung beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines Mangannatriumglyzerats (Vitali, Boll. chim. farm., XXXVIII, p. 201). Doch soll erst das spektroskopische Studium hierüber Klarheit bringen.

(Pisa, Istituto di Chimica farmaceutica.) H. Grossmann.

1248. Blanc, G. und **Angelucci**, O. — „*Separazione del radio-torio dai sali di torio.*“ (Die Trennung des Radiothoriums von Salzen des Thoriums.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, p. 90 - 94, 1906.

Während reine Thoriumsalze nur schwach aktiv und ihre Aktivität wahrscheinlich der Anwesenheit des Radiothoriums zuzuschreiben ist, zeigt sich in den Sedimenten der Quelle von Echaillon ein dem Thorium ähnliches Element, das 3000 mal stärker aktiv war und sich als identisch mit Radiothorium erwies. (Accad. dei Lincei Rend. [5], XV, I, p. 328 u. 349, 1906.) Die Trennung desselben von anderen Elementen war mit Hilfe der gemeinsamen Fällung desselben mit Baryumsulfat gelungen. (Accad. dei Lincei Rend. [5], XV, I, p. 497, 1906.) Die Verff. zeigten nun, dass man auf dem gleichen Wege auch Radiothorium aus gewöhnlichen Thoriumsalzen isolieren kann, wobei sich andere Wege (Abscheidung des Radiothoriums durch $CaSO_4$, Ammoniumoxalat, kolloidale Metalle wie Platin und Eisen, wie durch Elektrolyse) als ungangbar erwiesen. Die Abscheidung gelang dagegen im grossen auf folgendem Wege.

6 kg Thoriumnitrat wurden in 4 l Wasser gelöst; zur Lösung wurden hierauf 60 g $BaCl_2 + 2 H_2O$ und die entsprechende Menge H_2SO_4 hinzugefügt.

In der Kälte trat kein Niederschlag auf, erst beim Erhitzen zum Sieden und kräftigem Umrühren schieden sich nach längerer Zeit ca. 30 g $BaSO_4$ ab, welche mit Wasser ausgewaschen, sich als sehr aktiv erwiesen. Die Aktivität dieser Niederschläge nahm in ähnlicher Weise wie beim Thorium X mit der Zeit ab und blieb erst nach 1 Monat konstant.

Die Sulfate wurden dann mit Natriumkarbonat geschmolzen, der in Wasser unlösliche Rückstand in HCl gelöst und mit Ammoniak das Hydrat des Radiothoriums ausgefällt. Die Menge des Niederschlages bestand aus

einigen Milligrammen und bestand zum grössten Teil aus Thorium. Die Aktivität war zuerst 1000 mal so gross wie die der gewöhnlichen Thoriumsalze und wuchs mit der Zeit auf den 5000 fachen Wert. Die Aktivität ist nicht der Anwesenheit von Spuren von Aktinium oder Radium zuzuschreiben, wie ursprünglich angenommen war.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass die Thoriumsalze ihre Aktivität der Anwesenheit von Spuren des stark radioaktiven Elements Radiothorium verdanken. In welcher Beziehung dieses Element, das nur etwa $^1/_{1000}$ des Thoriums dieser Salze ausmacht, zum Thorium steht, soll durch weitere Versuche in Erfahrung gebracht werden.

(Roma, Istituto del professore Balbiano.) H. Grossmann.

1249. Wegscheider, Rud. — „*Vorlesungsversuch über Kobaltinitrite.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 441—442, 1906.

$Co^{\cdot\cdot}$-Lösung wird durch $NaNO_2$ in eine Lösung von $Na_3Co(NO_2)_6$ übergeführt. Diese gibt mit Kalisalzen oder KHO den bekannten gelben Niederschlag und wird durch verdünnte Natronlauge in der Kälte nicht gefällt (Abwesenheit von $Co^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot\cdot}$), wohl aber beim Kochen (Zerlegung der Komplexverbindung unter Bildung von $Co(OH)_3$).

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium. Autoreferat.

Bücherbesprechungen.

1250. Böttger, W. — „*The principles of qualitative analysis from the standpoint of electrolytic dissociation and the law of mass action.*" Translated from the German with the author's sanction and revised with his co-operation by William Gabb **Smeaton.** 8⁰, XVI and 300 p. P. Blakiston's Son & Co., Philadelphia, 1906.

This book is indeed to be welcomed by the English-speaking public. Taking up the subject from the point of view which has removed it from the group of empirical and usually detested studies, it leads the student on in a way which he cannot resist, each page following logically from the previous one, until finally, almost without being aware of it, he finds that he knows qualitative analysis, and has obtained a knowledge of general chemistry hitherto undreamed of. It is in this very point that the excellence of the book is so evident. In the past too few teachers of qualitative analysis have realized the comparitive unimportance of qualitative analysis itself, and its great importance as an introduction to quantitative analysis and general chemistry, and so have systematically neglected their opportunities to show the true meaning of the chemical processes, as such. Too much stress has been laid upon schemes, and entirely too little on the chemistry involved. Precipitate No. 15, in the mind of the student of old, was not a thing to be obtained and studied by aid of his chemical knowledge, but one from which, mysteriously, and only by aid of the scheme, precipitate No. 16 was to be obtained, just as it had been derived from No. 14.

All this is now changed, and the book at hand can be recommended most highly as one of this newer sort. The work of the translator is good, and book itself handy and well bound. It is to be hoped that its success in America may be great, if only to show that we can appreciate a step in advance, and lay hold of that which is best.

J. Livingston R. Morgan.

1251. Berndt, Georg W. und **Boldt**, Carl. — *„Physikalisches Praktikum. II. Teil. Elektrische Messungen.“* XIV und 277 Seiten. Halle a. S., C. Marhold, 1906. Preis 4 Mk.

Die Fertigstellung des bereits beim Erscheinen des I. Teils (siehe No. 1229) in Aussicht gestellten II. Teils hat sich durch mannigfache Schwierigkeiten etwas verzögert. Derselbe umfasst die Messungen aus den Gebieten der galvanischen Elektrizität, des Magnetismus, sowie der Elektrostatik und enthält im Anhange einige kurze Angaben über photometrische Messungen.

Bei der Abfassung desselben waren die Grundsätze des I. Teils massgebend, welche sich seit dem Erscheinen desselben im Laboratorium des Verfs. gut bewährt haben; d. h., es wird ein Minimum an Kenntnissen vorausgesetzt, jeder vorkommende Begriff mit möglichster Klarheit knapp erläutert und eine ausführliche Anweisung zur Durchführung des Versuchs gegeben. Wie beim I. Teil bildet auch hier den Beschluss jeder Aufgabe ein vollkommen durchgeführtes Beispiel, da die praktische Erfahrung, die allein über deren Wert entscheiden kann, sie nach Ansicht des Verfs. als ausserordentlich nützlich erwiesen hat.

Neu aufgenommen ist in den II. Teil die Fehlerbestimmung und -berechnung und für einfachere Fälle an einigen Beispielen durchgeführt.

Cöthen (Anhalt), Physik. Lab. d. Polytechnikums, Juli 1906.

G. Berndt.

1252. Grünbaum, F. und **Lindt**, R. — *„Das physikalische Praktikum des Nichtphysikers.“* Theorie und Praxis der vorkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist. Mit 123 Abbild., XIII u. 386 p. Leipzig, Georg Thieme, 1906.

Wie schon der Titel besagt, ist dieses Praktikum für solche Studierende bestimmt, die die Physik als Hilfswissenschaft betreiben. Man muss den Verff. zugestehen, dass für solche Praktikanten die Bücher von Kohlrausch wegen der Knappheit der Darstellung und der Kürze der Beweise unzulänglich sind. Auch damit haben die Verff. recht, dass dies am besten merkt, wer als Assistent in täglicher Berührung mit den Anfängern bleibt. Sie haben sich deshalb die Aufgabe gestellt, ein Buch für alle Nichtphysiker zu schaffen, das erstens trotz (oder vielmehr gerade wegen) eingehender Erörterung der zugrunde liegenden physikalischen Tatsachen sehr verständlich, zweitens umfassend genug in der Auswahl des Stoffes sein soll.

Für die Auswahl des Stoffes war das Ergebnis einer Umfrage Dr. Grünbaums bei den physikalischen Instituten der deutschen Universitäten und Technischen Hochschulen massgebend. Diese Umfrage ergab, dass bestimmte grundlegende Aufgaben im Praktikum aller Hochschulen ausgeführt werden; weiterhin wurde eine Auswahl derart getroffen, dass alle einigermassen, d. h. im allgemeinen an wenigstens vier Hochschulen verbreiteten Aufgaben aufgenommen sind. Man darf daher wohl annehmen, dass fast alle für den Nichtphysiker wichtigen Aufgaben berücksichtigt sind.

Die Behandlung der einzelnen Aufgaben erscheint dem Ref. fast durchweg sachgemäss und zweckentsprechend. Das Buch kann daher allen denen, die sich mit der Physik als Hilfswissenschaft zu beschäftigen haben, wohl empfohlen werden. Einen Nachteil müssten sie allerdings mit in Kauf nehmen. Der Stil weist viele Härten auf. Eine gründliche Durchsicht und Abhilfe in dieser Hinsicht könnte bei einer Neuauflage nur von Vorteil sein.

Rudolphi.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. Oktober 1906. No. 20.

Physik.

1253. Campbell, N. R. — „*The Radiation from Ordinary Materials.*“ Phil. Mag. (6), 11, p. 206—226, 1906.

An extension of previous experiments (Phil. Mag., April 1905) to determine the nature of the ionizing radiation from ordinary materials. The same method, with improvements to ensure greater accuracy, was employed, i. e. the relation between the ionization and the volume of a rectangular vessel with two parallel sliding sides was determined. In one series of experiments the box was surrounded by thick screens of lead, in order to cut off the external radiation; in the other series the screens were removed. The metals investigated were: lead (commercial sheet, and pure assay foil), copper (commercial sheet, and purest electrolytic rolled), aluminium, zinc, iron, platinum, tin, silver and gold.

In the main the new series agrees with the old, though the absolute values differ largely.

The number of ions produced per sec. by the intrinsic absorbable radiation from 1 sq.cm. of the surface of the metal, when totally absorbed in air, is extremely constant when deduced from totally different specimens of the metal; the emission of intrinsic absorbable radiation appears to be an inherent property of the substance itself; no relation between this value for the metal and any other physical or chemical property has been observed.

Secondary radiation is absent from both aluminium and lead; the secondary radiation from platinum is remarkably large, and this may account for the large variations in the activity of platinum found by Strutt. Bragg's constant for the intrinsic absorbable radiation is different for different metals. The emission of ionizing rays is, therefore, shown to be an inherent property, and not to be attributable to a radioactive impurity common to all.

In every case except aluminium, the penetration of the rays from metals is greater than that of the most penetrating rays from radium; in some e. g. lead and platinum, the rays appear to be all of one type, but in others, especially tin and copper there may probably be two varieties of rays.

W. W. Taylor.

1254. Mayoral Oliver, Alberto. — „*Estudios sobre el radio. Primera nota.*“ (Studien über das Radium. Erste Mitteilung.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. IV, p. 132—135, Madrid, 1906.

Werner Mecklenburg.

1255. Muñoz del Castillo, José. — „*Estudios sobre la radioactividad de las aguas minero-medicinales de España. Cuarta nota.*“ (Studien über die Radioaktivität der spanischen Mineralquellen. Vierte Mitteilung.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., t. IV, p. 147—149, Madrid, 1906.

Die Abhandlung berichtet über eine Reihe von Messungen der Radioaktivität von Mineralquellen mit Hilfe des von Engler und Sieveking konstruierten Fontaktoskops, welches der Verf. als empfindlich und handlich bezeichnet.

Werner Mecklenburg.

1256. Eve, A. S. — *„The Absorption of the γ Rays of Radioactive Substances.“* Phil. Mag. (6), 11, p. 586—595, 1906.

The experiments described in the paper were made in order to ascertain whether the γ rays could be taken as an accurate measure of the total amount of radioactive matter present in a given substance. It was found that radium and thorium do emit γ rays which have identical coefficients of absorption, whilst the γ rays from uranium are weak and easily absorbed. Lead was the absorbing material and the substances investigated were radium bromide; uraninite from Joachimsthal, Bohemia; uranium nitrate; thorium nitrate; radio-thorium; actinium, Giesel's preparation, activity about 300; actinium, Debierne's preparation, activity about 700. The results of the investigation are as follows:

1. Radium, uraninite, thorium, and radio-thorium emit γ rays which are absorbed at the same rate by lead.
2. For thicknesses of lead between 0,64 and 3,0 cms the values of λ range from 0,57 to 0,46 for all these substances.
3. Uranium nitrate is weak in γ rays, and these are readily absorbed; $\lambda = 1{,}4$ between 2,8 mm and 12,1 mm of lead.
4. Actinium emits four types of rays:
    1. α rays.
    2. β rays which are homogeneous $\lambda = 163$ (Godlewski).
    3. More penetrating rays, either β or γ.
       $\lambda = 4{,}5$ (Godlewski).
       $\lambda = 4{,}1$ (Eve) between 0,45 and 2,8 mm.
    4. Most penetrating rays probably γ rays.
       $\lambda = 2{,}7$ to 2,0 from 2,8 to 8,7 mm.
5. A kilogram of thorium nitrate sealed in a thin glass vessel 16 cms in diameter, placed under a layer of lead 1 cm thick might be adopted as a convenient standard for measuring the quantity of radium or thorium contained in a given mass of ore.
6. The self-absorption of the γ rays from 1 kilogram of thorium nitrate in a vessel 16 cms in diameter and about 3,4 cms deep, is such that about 18 per cent should be added to the results actually obtained. When used as a standard, this correction should not be made. W. W. Taylor.

1257. Laine, V. J. — *„Ein Versuch, die Absorption der β-Strahlen des Radiums in den Elementen als Funktion von deren Konstanten abzuleiten.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 419—421, 1906.

Nach früheren Beobachtungen von Seitz soll die Absorption der β-Strahlen des Radiums in den Elementen von deren Atomgewicht abhängen. Der Verf. setzt nun den Absorptionskoeffizienten proportional einer Kraft p, die zwischen den Elektronen und den Atomen des Elements bestehen soll, und findet dann, unter der Voraussetzung, dass p dem allgemeinen Gravitationsgesetz folgt, für den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \text{const} \times \sqrt[3]{A\, d^2},$$

wo A das Atomgewicht und d die Dichte des Körpers ist.

Um die Richtigkeit dieser Beziehung zu prüfen, werden Absorptionsbeobachtungen an 9 Metallen ausgeführt in der Weise, dass der Verf. die von einem Körnchen eines Radiumpräparates ausgehenden β-Strahlen durch die zu untersuchenden Metalle hindurch auf eine photographische Platte treten lässt und die erhaltenen Schwärzungen mit der von direkt auffallenden

Strahlen erzeugten vergleicht. Es ergeben sich so nach Umrechnung der Schwärzungen auf Intensitätswerte Absorptionskonstanten, welche tatsächlich der obigen Gleichung genügen. A. Becker.

1258. Rutherford, E. — *„The Retardation of the Velocity of the α particles in passing through matter."* Phil. Mag. (6), 11, p. 553—554, 1906.

A preliminary account of further experiments on the retardation of the velocity of α particles from radium C in passing through matter. The lowest value of the velocity previously observed was 0,64 v_0, v_0 being the initial velocity of projection of the α particles from the bare wire. Using a more active wire coated with radium C, and with the photographic plate closer to the source of rays, the velocity has new been measured after the passage of the α particles through a greater thickness of aluminium. The lowest value of the velocity which could be measured was 0,43 v_0. The photographic effect was very feeble, certainly less than 4 per cent. of that found for the unscreened wire. The thickness of aluminium was equal in absorbing power to almost 7 cm. of air, the maximum range of the ionization of the α particle from radium C. The value of e/m for the α particle from radium C after passing through a screen equal in absorbing power to 5,5 cm of air has been determined, and it is found to be the same as for the α particle from the bare wire. The α particle, therefore, retains its charge and mass unaltered over a greater part of its range in air. W. W. Taylor.

1259. Bumstead, H. A. — *„The Heating Effects produced by Röntgen Rays in different Metals, and their Relation to the Question of Change in the Atom."* Phil. Mag. (6), 11, p. 292—317, 1906.

The experiments described indicate that when Röntgen rays are equally absorbed in lead and in zinc, approximately twice as much heat is generated in the lead as in the zinc.

The heat measurements were made by means of a modified radiometer, in which the vanes were transparent and the wall opaque; the walls can be made of the metals under investigation and of suitable thickness to absorb a considerable fraction of the rays incident upon. The balance of the radiometer was tested by exposure of both vanes to the same metal; they were then exposed to a lead and a zinc strip, and finally to a lead and a zinc strip in reversed order. Full details of the apparatus and method are given.

The average of the ratios of the heat generated per second in the lead strip to that generated in the zinc strip is 1,96 (the average of nine determinations); allowing for the slight difference in absorption of lead and zinc, the ratio of which was experimentally found to be 1,016, the quantity of heat generated in the lead is 1,93 times the quantity generated in the zinc. This difference cannot possibly be attributed to errors in the measurements, or in the theory underlying the method.

The only explanation appears to be that, by means of Röntgen rays, the atoms of certain elements may be artificially broken up, and that the energy thus liberated forms a part of the energy which appears when the rays are absorbed by matter. W. W. Taylor.

1260. Kaufmann, W. — *„Über die Konstitution des Elektrons."* Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 487—553, 1906.

Seit man in den Kathodenstrahlen mit grosser Geschwindigkeit sich bewegende negativ geladene Körperchen, sogenannte Elektronen, erkannt hat, und seit es gelungen war, eine grosse Reihe verschiedenartiger Erscheinungen auf die Gegenwart dieser Elektronen zurückzuführen, war die Kenntnis ihrer Konstitution von grösster Bedeutung geworden. Sie wurde auf dem Wege des Experiments sowohl wie auf dem der Theorie erstrebt.

Das Experiment führt in erster Linie zu direkten Angaben über den Wert der Grösse $\frac{e}{m}$, welche das Verhältnis von Ladung zu Masse eines Elektrons ausdrückt. Der im Vergleich mit der für die Ionen der Elektrolyse bekannten Grösse dieses Verhältnisses ausserordentlich hohe Wert hat zur Erkenntnis geführt, dass die Masse m der Elektronen ausserordentlich klein sein müsse, und die wichtigen Untersuchungen des Verfassers an Radiumstrahlen haben gezeigt, dass sogar eine Abhängigkeit dieser Masse von der Geschwindigkeit des Elektrons besteht, derart, dass mit wachsender Geschwindigkeit die aus elektrischer und magnetischer Ablenkung der Strahlen berechnete Masse zunimmt.

Auf theoretischem Wege hat J. J. Thomson schon im Jahre 1881 nachgewiesen, dass ein elektrisch geladener Körper wegen des magnetischen Feldes, das er nach der Maxwellschen Theorie durch seine Bewegung hervorruft, sich äusseren Kräften gegenüber so verhalten müsse, als sei seine Masse um einen gewissen von der Grösse seiner Ladung und seiner Form abhängigen Betrag vergrössert. Dieser Massenzuwachs ist im übrigen abhängig von der Geschwindigkeit und zwar dies um so mehr, je mehr die Geschwindigkeit sich derjenigen des Lichts nähert. Dies Resultat steht in vollem Einklang mit den obenerwähnten Beobachtungen, und die beobachtete grosse Veränderlichkeit der Masse liess vermuten, dass der von der Geschwindigkeit abhängige Anteil, d. h. der Anteil an rein elektro-magnetischer Masse ein sehr grosser im Vergleich zu etwaiger mechanischer oder materieller Masse sein müsse. Theoretische Untersuchungen, welche eine Berechnung beider Anteile zulassen, sind nun in den letzten Jahren mehrere veröffentlicht worden. Sie alle bauen auf gewisse Grundannahmen über die Konstitution des Elektrons auf und suchen daraus die gesamte, das Elektron betreffende Erfahrung zu beschreiben. Je inniger ihre Beschreibung mit dem direkten Ergebnis der Beobachtung sich deckt, desto richtiger müssen die Grundannahmen erscheinen. Vorausgesetzt ist aber bei einem solchen Vergleich, dass die Aussagen des Experiments keine hinter der Strenge der Rechnung weit zurückbleibende Genauigkeit besitzen. Eine sichere Kenntnis von der Konstitution des Elektrons kann darnach nur erwartet werden von einem Vergleich exaktester Versuchsresultate mit den vorliegenden Ergebnissen der einzelnen Theorien.

Die gegenwärtige Untersuchung des Verfs. ist dieser Aufgabe gewidmet. Es werden zu diesem Zweck die früheren Beobachtungen an den β-Strahlen des Radiums aufs peinlichste wiederholt, um sie soviel als möglich von jeder unbekannten Fehlerquelle frei zu machen. Der Ermittelung der in die Berechnungen eingehenden Apparatkonstanten wird grösste Sorgfalt zugewandt, so dass das Endresultat der Versuche, die Abhängigkeit der Masse des Elektrons von seiner Geschwindigkeit, mit voller Genauigkeit festgestellt werden kann. Damit werden die Endformeln verglichen, zu welchen Abraham, H. A. Lorentz, Einstein und Bucherer, von verschiedenen Voraussetzungen ausgehend, gelangt sind. Es findet sich, dass der Versuch entschieden gegen die Richtigkeit der Lorentzschen und

somit auch der im Endresultat mit ihr identischen Einsteinschen Theorie spricht. „Betrachtet man diese aber als widerlegt, so wäre damit auch der Versuch, die ganze Physik einschliesslich der Elektrodynamik und der Optik auf das Prinzip der Relativbewegung zu gründen, einstweilen als missglückt zu bezeichnen.“ „Wir werden vielmehr einstweilen bei der Annahme verbleiben müssen, dass die physikalischen Erscheinungen von der Bewegung relativ zu einem ganz bestimmten Koordinatensystem abhängen, das wir als den absolut ruhenden Äther bezeichnen. Wenn es bis jetzt nicht gelungen ist, durch elektrodynamische oder optische Versuche einen derartigen Einfluss der Bewegung durch den Äther nachzuweisen, so darf daraus noch nicht auf die Unmöglichkeit eines solchen Nachweises geschlossen werden.“

Was schliesslich eine Entscheidung zwischen den mit dem Versuch vorzüglich übereinstimmenden Theorien von Abraham und Bucherer betrifft, so bietet der Versuch mit β-Strahlen hierzu keine Möglichkeit, da er noch weit grössere Genauigkeit erforderte, als dies mit den gegebenen Mitteln erreichbar erscheint. Eine Entscheidung dürfte am ehesten die Messung an Kathodenstrahlen von sehr hoher Entladespannung bringen.

A. Becker.

1261. Kohl, E. — „*Über die Bewegungsgleichungen und die elektromagnetische Energie der Elektronen.*“ Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 587—612, 1906.

Die rein theoretische Untersuchung gibt, ausgehend von den bekannten Lorentz-Wiechertschen Gleichungen, die Bewegungsgleichungen des Elektrons unter Berücksichtigung kleinster, in früheren Entwickelungen noch vernachlässigter Grössen von der Ordnung 10^{-20}, die, wie sich zeigte, in den Endformeln ausschlaggebend werden. Es findet sich, dass die Bewegung des Elektrons im allgemeinen durch Gleichungen dargestellt werden kann, welche auf der Annahme einer rein fortschreitenden Bewegung begründet sind, dass nämlich die Drehung des Elektrons gegenüber seiner fortschreitenden Bewegung vernachlässigt werden kann. A. Becker.

1262. Stark, J. — „*Die elektrische Ladung der Träger von Duplet- und Tripletserien.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 249—251, 1906.

Beobachtungen an den Kanalstrahlen in Wasserstoff, Kalium- und Quecksilberdampf haben ergeben, dass die Träger der Linienspektra der chemischen Elemente positive Atomionen sein müssen, das sind Atome, die ein negatives Elementarquantum verloren haben, und dass alle Linien einer Serie denselben Träger haben. Im Wasserstoff zeigt nun die Hauptserienlinie 4687,88 Å. E. den Dopplereffekt in derselben Art und Grösse wie die erste Nebenserie von Duplets, so dass anzunehmen ist, dass Haupt- und Nebenserie den gleichen Träger besitzen, nämlich das einwertige positive Wasserstoffion. Dasselbe findet sich für die Haupt- und Nebenserien der Alkalien Beim Quecksilber zeigen die Linien der beiden bekannten Tripletserien alle den gleichen Dopplereffekt, sie besitzen also ebenfalls den gleichen Träger, nämlich, wie sich ergibt, das zweiwertige Quecksilberion. Die nicht zu den Tripletserien gehörenden Linien des Quecksilbers zeigen auch einen Dopplereffekt, der aber für manche Linien grösser ist als bei den Tripletserien, für die anderen Linien dagegen kleiner. Als Träger der ersteren Linien ist nach obigem ein höherwertiges, als Träger der letzteren ein einwertiges positives Quecksilberion anzunehmen; das Quecksilberspektrum ist darnach anzusehen als ein Gemisch der Spektra seiner ein-, zwei- und höherwertigen Ionen.

Verf. hebt hervor, dass diese Ergebnisse in voller Übereinstimmung sind mit den Resultaten, welche die Untersuchungen von Runge und Paschen über den Zeemanneffekt der Linienserien ergeben haben.

A. Becker.

1263. **Stark, J.** — „*Über den Zusammenhang zwischen Translation und Strahlungsintensität positiver Atomionen.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 251 bis 256, 1906.

Der Verf. hat früher den Dopplereffekt an Kanalstrahlen festgestellt und sucht nun aus der Betrachtung der photographisch fixierten Linienspektrogramme des Wasserstoffs die Frage zu beantworten, woher die Lichtemission der Kanalstrahlen kommt. Die nächstliegende Ansicht, wonach die positiv geladenen Teilchen vor der Kathode durch Zusammenstoss zur Lichtemission angeregt werden und unter langsamem Abklingen der so erregten Schwingungen ihrer Elektronen mit der im elektrischen Feld der Entladungsröhre gewonnenen grossen Geschwindigkeit durch die Kanäle der Kathode hindurchtreten sollten, ist mit der Erfahrung nicht im Einklang. Hinter der Kathode müssten nämlich in diesem Fall an den Kanalstrahlen alle Geschwindigkeiten vorkommen von Null bis zu derjenigen, welche dem ganzen Kathodenfall entspricht; mit all diesen Geschwindigkeiten müsste eine im Abklingen begriffene Lichtemission verbunden sein und zwar müsste die Emission der langsamen Strahlen intensiver sein als diejenige der schnellen, da die Zeit der Abklingung für diese grösser ist als für jene. Bei Beobachtung des Dopplereffekts an den Kanalstrahlen müssten darum an die ruhende Linie für die Translationsgeschwindigkeit Null in kontinuierlicher Folge und in abnehmender Intensität diejenigen Linien sich anschliessen, welche grösseren Translationsgeschwindigkeiten entsprechen. Demgegenüber zeigen die Spektrogramme alle bei genügender Dispersion zwischen der ruhenden und den verschobenen Linien ein deutliches Intensitätsminimum, und der Intensitätsabfall des aus den verschobenen Linien zusammengesetzten Streifens ist nach der ruhenden Linie meist ein ganz steiler. Die langsamen Kanalstrahlen, die hinter der Kathode sicher auch vorhanden sind, besitzen also nur eine sehr wenig intensive Lichtemission, und die Lichtemission scheint um so intensiver zu sein, je grösser die Geschwindigkeit der Kanalstrahlteilchen ist.

Diese Beobachtung führt zu der Vorstellung von einem direkten Zusammenhang zwischen Translationsgeschwindigkeit und Emission. Der Verf. nimmt an, dass die Quelle der Lichtemission der Kanalstrahlen ihre kinetische Energie ist und dass demnach die Intensität der Emission proportional ist dem Quadrat der Geschwindigkeit. Nun zeigte sich, dass das oben erwähnte Intensitätsminimum zwischen der ruhenden Linie und dem Streifen der verschobenen Linien um so grösser ist, je kleiner die Wellenlänge, woraus folgt, dass zur Erreichung einer bestimmten Strahlungsintensität die Geschwindigkeit um so mehr erhöht werden muss, je kleiner die Wellenlänge ist. Aus der Intensitätsverteilung innerhalb des verschobenen Streifens ergibt sich ausserdem, dass mit wachsender Geschwindigkeit die Intensität der kürzeren Wellen schneller wächst als diejenige der langen.

Die chemischen Elemente kann man darnach auf folgende Weise zur Emission von Linienspektren veranlassen: „Man muss erstens positive Atomionen schaffen, indem man einen Ionisator auf die neutralen Atome wirken lässt; für die Alkalien und alkalischen Erden genügen hierfür die Vorgänge in der Flamme, die übrigen Elemente muss man durch den

Stoss der Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht oder der positiven Lichtsäule im Glimmstrom oder Lichtbogen ionisieren. Sind die Ionen vorhanden, so muss man ihnen zweitens grosse Translationsgeschwindigkeiten erteilen; dies geschieht, indem man die mittlere Temperatur stark erhöht, sei es durch grosse Stärke des elektrischen Stromes, sei es durch den Verbrennungsstoff in der Flamme; je mehr wir die Temperatur erhöhen, desto intensiver wird die Strahlung, besonders diejenige der kürzeren Wellenlängen."

Wenn Temperaturerhöhung und Steigerung der Translationsgeschwindigkeit identisch sind, so werden nach obigem alle diejenigen Linien eines Elements um so eher auftreten, d. h. bei relativ kleinen Geschwindigkeiten ihrer Atomionen eine merkliche Intensität besitzen, die im Dopplereffekt ein kleines Intensitätsminimum zwischen ruhender Linie und verschobenem Streifen besitzen. Beim Quecksilberdampf zeigt sich in der Tat, dass die zur Hauptserie von Duplets gehörige Linie 2536,72 Å. E. schon bei kleinen Entladungsspannungen eine merkliche Intensität besitzt, dass die Linien der Tripletserien erst bei höheren, die Linie 4078,05, die höherwertigen Atomionen ihre Entstehung verdankt, bei noch höheren Geschwindigkeiten auftreten. Ganz analog ist das Verhalten der drei Liniengruppen gegenüber einer Erhöhung der mittleren Temperatur. Die erstgenannte Linie erscheint schon bei der Temperatur der Bunsenflamme, während alle anderen Quecksilberlinien erst bei höheren Temperaturen wahrnehmbar werden.

A. Becker.

1264. Stark, J. — *„Optische Effekte der Translation von Materie durch den Äther.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 353—355, 1906.

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit werden interessante Vorstellungen mitgeteilt, die sich auf eine Relativbewegung von Materie und Äther beziehen, die aber in Kürze nicht wiederzugeben sind.

A. Becker.

1265. Bragg, W. H. and **Kleeman,** R. D. — *„On the Recombination of Ions in Air and other Gases.“* Phil. Mag. (6), 11, p. 466—484, 1906.

The current passing between two electrodes in a gas in which ions are being formed by external agents depends on the magnitude of the potential gradient. The comparison of the observed relation between current and force with the results of calculation based on theory is not completely satisfactory. The experimental results described in this paper explain this want of agreement. The cause appears to be a process of recombination of newly-formed ions with the atoms from which they have just been separated. The effects of it are proportional to the number of ions formed in a c.cm. in unit time, are independent of the shape of the ionization chamber, and depend directly on the pressure. They vary greatly from gas to gas.

The relation between current and potential in carbon dioxide are known to be abnormal, ethyl chloride is still more so, it being extremely difficult to obtain the saturation current unless very high potentials are employed.

Various considerations point to the view that the α-particle performs the same number of acts of ionization in every gas.

If then, the total saturation current is different in different gases, either the ions in gases of higher conductivity produce others by the help of the electric field, or, in the gases of lower conductivity, some of the

ions made by the α-particle do not get free, even under conditions of saturation, from their parent atoms.

Experiments bearing on this point are described, the gases being air and ethyl chloride. The results show

1. that the range varies inversely as the pressure;
2. that the total number of ions set free in a gas is independent of the pressure, but is different in different gases.

The total ionization is greater in ethyl chloride than in air. This result is contrary to that previously obtained by the authors in their experiments on absorption.

Reversing the field had no effect on the relation between current and potential. A similar result was obtained when the α-particles were not shot straight across the ionization chamber in the direction of the lines of force, but in a slanting direction.

The range in air was unchanged by using different potential gradients, the idea being that it might be possible to obtain ions from an atom traversed by a slower α-particle, if only enough electric force were applied.

W. W. Taylor.

1266. Rau, H. — „*Beobachtungen an Kanalstrahlen.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 421—423, 1906.

Es werden hier einige vorläufige Mitteilungen gemacht von Versuchen über die Fluoreszenzerregung an Röhrenglas durch auffallende Kanalstrahlen und über die Ermittelung des Verhältnisses $\frac{e}{m}$ für Kanalstrahlen in Helium und Wasserstoff. Die Resultate sind noch weit davon entfernt, als einwandsfrei gelten zu können.

A. Becker.

1267. Diesselhorst, H. — „*Zu Maxwells Methode der absoluten Messung von Kapazitäten.*" Ann. d. Phys., Bd. 19, p. 382—394, 1906.

Die von Maxwell gegebene Anordnung, welche auf der Ähnlichkeit des Verhaltens zwischen einem Kondensator, dessen Zuleitungen durch irgend eine Vorrichtung in rascher Folge andauernd kommutiert werden, und einem Widerstand beruht, ist zur Messung von Kapazitäten vielfach benutzt. Die zur Berechnung der Kapazität erforderlichen Formeln, die sowohl die Widerstände im Schliessungskreis des Kondensators als auch eine bei sehr schneller Unterbrechung auftretende unvollständige Aufladung berücksichtigen, sind zuerst von Maxwell selbst und später von J. J. Thomson auf etwas anderem Wege abgeleitet worden. Da nun die zahlreichen nach der Maxwellschen Methode ausgeführten Kapazitätsmessungen ausschliesslich auf die Thomsonsche Formel zurückgreifen, so möchte der Verf. in vorliegender Mitteilung die Aufmerksamkeit auf die alte Maxwellsche Formel und deren Vorzüge hinlenken. Er gibt zu diesem Zweck den Maxwellschen Gedankengang für die Herleitung der Ausdrücke wieder, indem er eine Anordnung zugrunde legt, bei der eine periodische Wippe den Kondensator n mal in der Sekunde aus der Leitung ausschaltet, durch Kurzschluss entläd und wieder einschaltet.

A. Becker.

1268. Wilson, H. A. and **Gold,** E. — „*On the Electrical Conductivity of Flames containing Salt Vapours for Rapidly Alternating Currents.*" Phil. Mag. (6), 11, p. 484—505, 1906.

A series of experiments on the electrical conductivity of a Bunsen flame containing various alkali salt vapours is described. The paper contains an account of

1. the apparatus used;
2. the variation of the conductivity with the concentration and nature of the salt vapour;
3. the variation of the conductivity with the maximum potential difference, the frequency, and the distance between the electrodes;
4. the theory of the conductivity for rapidly alternating currents.

The following is the summary of results.

1. For rapidly alternating currents a flame containing an alkali salt vapour behaves like an insulating medium having a high specific inductive capacity.
2. The conductivity of different alkali salt vapours in a flame for rapidly alternating currents as measured by the apparent capacity of platinum electrodes immersed in the flame varies as the square root of the conductivity of the same salt vapours for steady currents. This result confirms the view that the negative ions from all salts have the same velocity.
3. The apparent capacity varies nearly inversely as the square root of the maximum applied potential difference.
4. The apparent capacity is nearly independent of the number of alternations per second.
5. The apparent capacity is nearly independent of the distance between the electrodes.
6. The results (1—5) are in agreement with the ionic theory of the conductivity of the flame for rapidly alternating currents when the velocity of the positive ions and the inertia and viscous resistance to the motion of the negative ions are neglected in comparison with the effects due to the number of ions per c.cm.
7. The apparent capacity per sq. cm. area of the electrodes is equal, according to the theory just mentioned, to
$$\sqrt{ne/8\pi v_0},$$
where n is the number of positive ions per c.cm., e the charge on one ion, and v_0 the maximum applied, potential difference.
8. Not more than 1 molecule in 30 salt molecules is ionized at any instant in the flame, but each molecule is probably ionized and recombines several million times per second.
9. The steady currents observed through salt vapours in flames are very far from the maximum possible currents corresponding to the number of ions produced per second. W. W. Taylor.

1269. Shorter, S. A. — „*On the Surface Elasticity of Saponine Solutions.*" Phil. Mag. (6), 11, p. 317—328, 1906.

On examination of the surface of saponine solutions by means of the torsion-balance, the effect of the surface on the motion of the disk was found to depend upon the dimensions of the various parts of the apparatus. From the nature of the oscillations observed, it is clear that shearing of the surface gives rise to forces of an elastic nature; these forces are not permament, so that the surface may be said to be viscous-elastic.

After a mathematical investigation of the effect of a viscous-elastic medium on the motion of the disk, from which he concludes that it is useless to attempt to measure the surface rigidity statically by means of the torsion-balance, the author gives the results of his measurements of the elasticity by a dynamic method.

Six solutions were used, containing 1 part of saponine in 10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6, 10^7 parts of water respectively. For the first three solutions, the values of the surface-rigidity varied from 83 to 65 dynes per cm. Between the concentrations 1 in 10^4 and 1 in 10^5 a rapid change in initial elasticity occurred, there was a rapid increase of superficial viscosity on standing, and the surface gradually developed an elastic effect. The 1 in 10^7 solution showed no trace of elasticity, nor even of marked viscosity, after 24 hours. Further experiments are described dealing with the elasticity of long-exposed surfaces and the effect of evaporation and condensation of water on the elasticity of the surface. W. W. Taylor.

Stöchiometrie.

1270. Barlow, P. S.* — *„The Osmotic Pressures of Alcoholic Solutions."* Phil. Mag. (6), 11, p. 595—604, 1906.

Cupric ferrocyanide membranes were found to be useless with solutions in ethyl alcohol of the following substances — fructose, lithium chloride, lithium sulphate (anhydrous), camphor, shellac, methyl oxalate, ferric chloride (anhydrous), glycerine. Of vegetable and animal parchments, bladder alone showed any pressure. With it lithium chloride and camphor gave osmotic pressures, methyl oxalate showed no sign of pressure.

Guttapercha tissue was also employed as a membrane, and the osmotic pressures of lithium chloride at various concentrations measured; the electric conductivity of the solutions was also determined after the steady value for the pressure was obtained. The results are as follows:

Concentration n	Calculated Pressure (van't Hoff) at 0° C. mm	Observed Pressure at 0° C. mm	Conductivity at 0° C.
0,144	2440	195	0,0042
0,089	1660	208	0,0029
0,040	690	131	0,0016
0,020	345	76	0,00087

Lithium chloride was found in the outer alcohol in all the above experiments; as greater pressures had been obtained with the same tissue, this leak is not due to overstrain of the membrane. The membrane may be only imperfectly semi-permeable above a certain concentration of lithium chloride.

The observed pressure decreases more rapidly than the concentration, owing to the counter attraction exerted by the membrane on the solvent.

The author's explanation of the decrease in pressure in the case of the most concentrated solution is that beyond a certain strength of solution there is polymerization of the solute or a more complicated grouping of the solute and solvent molecules. W. W. Taylor.

1271. Thiel, A. — *„Ein Versuch zur Demonstration der Osmose."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 229—230, 1906.

Ein Tropfen kalt gesättigter Ferrocyanidlösung wird in eine verdünnte Kupfersulfatlösung austreten gelassen. Zu Boden gesunken, deh[illegible] [illegible]er Tropfen bei sorgfältigem Umrühren der Lösung alsbald in

Wachstum fortschreitend stärker aus, schliesslich wird die Zelle spezifisch leichter als die Kupfersulfatlösung und steigt nach aufwärts. Bei kaltgesättigter Kaliumferrocyanidlösung und 0,5 molarnormaler Kupfersulfatlösung gelingt dieses schöne „Ballonphänomen" fast ausnahmslos; die Concentrationen beider Lösungen sind im übrigen innerhalb weiter Grenzen variierbar.

E. Abel.

1272. Menšutkin, B. — „*Ob efiratach galoidnych soedinenij magnija. VI. Ob odnoefiratě bromistago magnija i rastvorimosti ego v efirě.*" (Über das Monoätherat des Magnesiumbromids und seine Löslichkeit in Äthyläther.) Izv. S. Peterb. Politechn. Inst., 5, p. 159—189, 1906.

Magnesiumbromid gibt mit Äthyläther ausser der Verbindung $MgBr_2 \cdot 2\,C_4H_{10}O$ (dieses Centralbl., 1, p. 11) noch die in langen Nadeln kristallisierende Verbindung $MgBr_2 \cdot C_4H_{10}O$ (das Monoätherat).

Das Monoätherat löst sich in Äther leicht auf. Seine Löslichkeit wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Die in Bezug auf das Monoätherat bei 0° gesättigte Lösung enthält bei 0° 49,1 % $MgBr_2$, und bei 158° nur 41,0 % $MgBr_2$. Bei dieser Temperatur zersetzt sich die gesättigte Lösung, indem das Monoätherat sich ausscheidet und eine zweite flüssige Schicht entsteht, welche leichter ist. Das System ist jetzt nonvariant, bis die untere Schicht vollständig in die obere Schicht und in das Monoätherat übergegangen ist. Die obere Lösung enthält in diesem Punkt 4,3 % $MgBr_2$. Der Gehalt an Magnesiumbromid vermindert sich auch hier mit steigender Temperatur: bei 170° enthält die Lösung etwa 0,13 % $MgBr_2$. Die gesättigte Lösung des Monoätherats löst Äther auf; die Zusammensetzung dieser beiden sich nicht mischenden Lösungen ist von —10° bis 150° bestimmt worden. Bei dieser letzteren Temperatur zersetzen sich beide Lösungen unter Abscheidung des Monoätherats.

Auf Grund ihrer Beobachtungen und der früher beschriebenen Löslichkeitskurven des Diätherats $MgBr_2 \cdot 2\,C_4H_{10}O$ in Äthyläther wird ein vollständiges Diagramm der Gleichgewichtserscheinungen im System $MgBr_2 + C_4H_{10}O$ zwischen — 10° und + 170° gegeben.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

1273. Menšutkin, B. — „*Ob efiratach galoidnych soedinenij magnija. VII. O soedinenijach bromistago i iodistago magnija s izopropilovym spirtom i trimetilkarbinolom.*" (Über die Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums. VII. Verbindungen von Brom- und Jodmagnesium mit Isopropylalkohol und mit Trimethylkarbinol.) Izv. S. Peterb. Politechn. Inst., 5, p. 191—205, 1906.

Die Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums mit den sekundären und tertiären Alkoholen haben die Zusammensetzung:

$$MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_2CH(OH),\quad MgJ_2 \cdot 6\,(CH_3)_2CH(OH),$$
$$MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_3COH \text{ und } MgJ_2 \cdot 4\,(CH_3)_3COH.$$

Sie bilden schön kristallisierte Kristallalkoholate.

Die Löslichkeitskurven aller dieser Verbindungen in den Alkoholen, welche sie bilden, sind von 0° bis zu ihren Schmelzpunkten bestimmt worden. Die Schmelzpunkte liegen:

für $MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_2CHOH$ bei 139°,
für $MgJ_2 \cdot 6\,(CH_3)_2CHOH$ bei 138°,
für $MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_3COH$ bei 80°.

Die Löslichkeitskurve der Verbindung des Trimethylkarbinols ist vom Schmelzpunkte des Trimethylkarbinols bis zum Schmelzpunkt der Verbindung untersucht worden.

Diese Löslichkeitskurven sind von denjenigen der Kristallalkoholate, welche Brom- und Jodmagnesium mit den primären Alkoholen bilden, gänzlich verschieden. Die Löslichkeitskurven der sekundären Alkohole liegen zwischen den Kurven der primären und den Kurven der tertiären Alkohole. Im System:

$$(CH_3)_3COH + MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_3COH$$

liegt der eutektische Punkt 0,3° unterhalb des Schmelzpunktes des Trimethylkarbinols und bei einem Gehalt von etwa

$$0{,}06\,\%\ MgBr_2 \cdot 4\,(CH_3)_3COH.$$

Die Untersuchung anderer molekularer Verbindungen des Brom- und Jodmagnesiums wird fortgesetzt.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

1274. **Hartley**, H. and **Thomas**, N. G. — *„The Solubility of Triphenylmethane in Organic Liquids with which it forms Crystalline Compounds.“* Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 1013—1033, 1906.

By the use of a modification of Kuriloff's method (Zeitschr. f. physikal. Chem., Bd. 23, p. 547, 1897) for determining solubilities, the authors have determined the solubility of triphenylmethane in benzene, thiophen, pyrrole, aniline and pyridine, and confirm Kuriloff's own results in the case of the benzene solution.

Crystals of triphenylmethane, containing one molecule of solvent of crystallisation, are obtained under certain circumstances from solutions in four of the above solvents, viz: benzene, thiophen, pyrrole and aniline, and these compounds of triphenylmethane appear to form an isomorphous series. Evidence of isomorphism is derived from a microscopic study of the compounds, and is supported by the fact that rhombohedral crystals of each of them give rise to the growth of orthorhombic crystals of triphenylmethane when placed in solutions which are „metastable“ as regards the latter body. The „supersolubility“ curve (cf. Miers and Isaacs, Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 413, 1906; This Review, Bd. III, No. 902) has been determined in each case and is found to run approximately parallel to the solubility curve, the distance between the two curves being about 20° for pure triphenylmethane and about 7° for the four compounds.

E. W. Lewis.

Chemische Mechanik.

1275. **Žemčužnyj**, S. F. — *„O splavach zinka s surmoj.“* (Über die Legierungen von Zink mit Antimon.) Izv. S. Peterb. Politechn. Inst., 4. p. 1—18.

Zink und Antimon geben zwei Verbindungen: Zn_3Sb_2 und ZnSb; letztere Verbindung tritt oft in metastabilem Zustande auf und kann daher auf einigen Abkühlungskurven nicht zum Ausdruck kommen. Beim Studium der Abkühlungskurven der Legierungen verschiedener Zusammensetzung ergab sich folgendes Bild. Der Schmelzpunkt von Zink wird durch Beimengungen von Antimon bis zum eutektischen Punkt, 412,5° und 1,21 Atomprozente Sb erniedrigt. Dann steigt der Schmelzpunkt bis zur Zusammensetzung Zn_3Sb_2, wobei die Abkühlungskurven 3 Verzögerungen aufweisen:

1. die Ausscheidung der ersten Kristalle Zn_3Sb_2;
2. das Eutektikum (412,5°);
3. der Umwandlungspunkt der Verbindung Zn_3Sb_2 in eine andere Modifikation.

Bei 4,11 Atom-% Sb ist die letzte Verzögerung schwach ausgedrückt (t = 330°); je mehr die Legierung sich der Zusammensetzung Zn_3Sb_2 nähert, um so schärfer tritt die Verzögerung auf, und der Umwandlungspunkt steigt bis 358°.

Die Abkühlungskurven der Legierungen, welche mehr als 40 Atom-% Sb enthalten, weisen 2 Verzögerungen auf: entsprechend der Ausscheidung von Zn_3Sb_2 und einem eutektischen Punkt bei 482°. Nach der Erstarrung des Eutektikums fällt die Temperatur um dann momentan um einige Grade anzusteigen. Der Temperaturanstieg beginnt weit unter der eutektischen Temperatur, bei etwa 390—420°. Die Temperatur der erstarrten Schmelze steigt bis 500°, um dann wieder regelmässig zu fallen. Solche plötzliche Wärmeausscheidungen wurden an den Legierungen, die 42—61,9 resp. 61,9—91 Atom-% Sb enthielten, beobachtet. Das auf Grund der Abkühlungskurven gezeichnete Schmelzdiagramm weist nur ein Maximum Zn_3Sb_2 (565°) und zwei eutektische Punkte auf (412,5°—1,21 Atom-% Sb und 482° — 61,9 Atom-% Sb). Die Verbindung ZnSb kann also auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden. Beim Erstarren der Schmelze scheiden sich Kristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 ab, bei weiterem Abkühlen tritt ein metastabiler Gleichgewichtszustand ein, der durch die Bildung der Verbindung ZnSb, welche von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet wird, aufgehoben wird.

Um auf den Abkühlungskurven die Abscheidung der Verbindung ZnSb zu erhalten, wurde die Schmelze mit dieser Verbindung geimpft. So wurde ein Übergangspunkt von ZnSb bei 537° nachgewiesen. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung.

Die Abkühlungskurven haben zwischen 43 und 53,7 Atom-% 2 Verzögerungen: Ausscheidung der Kristalle Zn_3Sb_2 und Übergang von Zn_3Sb_2 in ZnSb. Unterhalb des Umwandlungspunktes haben die Abkühlungskurven von Legierungen, die 55% bis 68,5% Sb enthalten, 2 Verzögerungen, entsprechend der Ausscheidung von ZnSb und dem Eutektikum bei 505°. Zwischen 68,5 und 100 Atom-% Sb entsprechen die beiden Verzögerungen der Ausscheidung von Antimonkristallen und dem Eutektikum von 505°. Impft man die Schmelze mit der Verbindung ZnSb, so erhält man: ein Maximum bei 565°, dem Schmelzpunkt von Zn_3Sb_2, den Umwandlungspunkt von ZnSb bei 537° und zwei Eutektika: 412,5° (1,21 Atom-% Sb) und 505° (68,5 Atom-% Sb).

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

1276. Žemčužnyj, S. F. — „*O splavach magnija s serebrom.*" (Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber.) Izv. S. Peterb. Politechn. Inst., 4, 17 S.

Die Schmelzkurve des Systems: Mg + Ag ist gekennzeichnet:

1. durch ein deutliches Maximum, welches der Verbindung MgAg entspricht,
2. durch einen Umwandlungspunkt, bei dem die Verbindung Mg_3Ag unter Zersetzung schmilzt, und
3. durch zwei eutektische Punkte: in dem einen scheiden sich $AgMg_3$ + Ag, in dem anderen: Ag + MgAg aus.

Der Schmelzpunkt von Mg (648°) wird durch Silberzusatz erniedrigt; die molekulare Schmelzpunktserniedrigung beträgt 6,7—7°. Die Abkühlungskurven zeigen zwei Verzögerungen: Ausscheidung von reinem Mg und dem Eutektikum Mg + Mg_3Ag. Jenseits des Eutektikums steigt der Schmelzpunkt bis zum Umwandlungspunkt: 492° (22,5 Atom-% Ag),

bei dem die Verbindung Mg_3Ag unter Zersetzung schmilzt. Die Abkühlungskurven für diesen Teil des Schmelzdiagramms weisen zwei Haltepunkte auf: die Ausscheidung von Mg_3Ag und ein Eutektikum bei 469°, das bis 24% Ag verfolgt werden konnte, d. h. fast bis zur Verbindung Mg_3Ag.

Vom Umwandlungspunkt an steigt die Schmelztemperatur bis zum Maximum, 820° — MgAg. Die Abkühlungskurven deuten auf die Existenz von festen Lösungen von MgAg in überschüssigem Mg mit einem Maximalgehalt von 34 Atom-% Ag. Von 34% bis 25% Ag haben die Abkühlungskurven zwei Verzögerungen: Ausscheidung von festen Lösungen und Umwandlungspunkt. Von 25% bis 22,5% Ag treten drei Verzögerungen auf:

1. Ausscheidung fester Lösungen,
2. Umwandlungspunkt,
3. eutektischer Punkt von Mg + Mg_3Ag.

Nach Erreichung des der Verbindung MgAg entsprechenden Maximums fällt die Schmelzkurve bis zu einem Eutektikum bei 758° (65,8 Atom-% Ag); in diesem Gebiet kristallisieren feste Lösungen, die bis 64,3 Atom-% Ag enthalten. Vom eutektischen Punkt an steigt die Schmelzkurve ununterbrochen bis zum reinen Ag. Auf diesem Kurventeil gelangen bis zur Konzentration 28 Atom-% Mg feste Lösungen zur Abscheidung. Dank dem Auftreten von festen Lösungen ist die molekulare Schmelzpunktserniedrigung des Ag gering; sie beträgt 3,94—5,25°, während sich für Silber aus der Formel von van't Hoff 13,28° berechnet.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

1277. Žemčužnyj, S. F. — „*O splavach myšjaka s olovom, kadmijem, svincom i surmoj.*" (Über die Legierungen des Arsens mit Zinn, Kadmium, Blei und Antimon.) Protok. russ. fiz.-chim. obšč., **14**, p. 169 bis 173, 1906.

I. Die Legierungen As + Sn.

Der Schmelzpunkt von Sn (232°) wird durch Arsen bis zum eutektischen Punkt bei 229° (0,9 Atom-% As) erniedrigt. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung beträgt fast 3°; sie stimmt also mit der theoretischen, nach van't Hoff berechneten überein. Vom eutektischen Punkt an beginnt der Schmelzpunkt der Legierungen schnell zu steigen, und die Kurve erreicht bei 592° und 40 Atom-% As ein Maximum, welches der Verbindung Sn_3As_2 entspricht. Die eutektische Verzögerung (Sn + Sn_3As_2) konnte bis 38,5% As beobachtet werden, was uns zum Schluss berechtigt, dass die Verbindung Sn_3As_2 mit Zinn keine festen Lösungen gibt. Diese Annahme wurde durch die Untersuchung der Mikrostruktur gestützt. In Schliffen, welche bis 40% As enthielten, wurden Kristalle von Sn_3As_2 beobachtet, zwischen denen das Eutektikum auskristallisiert war. Das Eutektikum liess sich leicht ätzen, während Sn_3As_2 selbst durch Königwasser kaum angegriffen wird. Je mehr As die Schliffe enthielten, um so grösser war die Menge der Sn_3As_2-Kristalle.

An Legierungen, welche über 40% As enthielten, wurden feste Lösungen geringer Konzentration beobachtet. Die Abkühlungskurven deuten auf ein bei 578° liegendes Eutektikum hin. Die Verbindung Sn_3As_2, ein Analogen von H_3As, kristallisiert in Platten, deren Form an Glimmer erinnert. Sie besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit, starken Metallglanz und zinn-weisse Farbe.

II. Die Legierungen As + Cd.

Das Schmelzdiagramm weist ähnlich, wie das vorhergehende, ein deutliches Maximum auf, welches der Verbindung Cd_3As_2 entspricht.

Schmelzpunkt von Cd (320,6°) wird durch Zusatz von As erniedrigt, und der eutektische Punkt liegt bei 319° und 0,5 Atom-% As. Ein weiterer Zusatz von As bewirkt einen steilen Aufstieg der Kurve, welche bis zum Maximum bei 720° geht. Die dem Eutektikum entsprechende Verzögerung kann bis 39,3 Atom-% As verfolgt werden, d. h. fast bis zu derjenigen Ordinate, welche der Verbindung Cd_3As_2 entspricht.

Bei den Temperaturen 562—578° geht die Verbindung in eine andere Modifikation über. Der Übergang konnte an Legierungen, welche über 18% As enthielten, beobachtet werden. Bei dieser Zusammensetzung betrug der Umwandlungspunkt 562° und stieg bei weiterem Hinzufügen von As bis 578° bei 40% As. Die Modifikation wurde bis 45% As verfolgt. Nach Erreichung des Maximums fällt die Kurve bis zu einem Eutektikum bei 530° und bei 61—62% As.

Die Verbindung Cd_3As_2 tritt in der Form mangelhaft ausgebildeter Kristalle auf; an der Oberfläche des Gussstücks werden dendritische Kristalle bemerkt. Untersuchungen der Mikrostruktur bestätigten die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlüsse.

III. Die Legierungen As + Pb.

Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei 281° und 7,2% As schneiden. Die Abkühlungskurven haben durchweg zwei Verzögerungen: Ausscheidung der einen Komponente und der eutektischen Mischung. Die eutektische Verzögerung ist bis 64% As verfolgt und war dort noch recht andauernd, was uns berechtigt die eutektische Linie bis nahe an die Ordinate des reinen As zu verlängern.

Auf Grund des Diagramms können wir behaupten, dass As (ähnlich wie Sb) mit Pb keine Verbindungen eingeht. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung von Pb beträgt 5,97° bis 6,4°.

IV. Die Legierungen As + Sb.

As gibt mit Sb isomorphe Gemische. Das Schmelzdiagramm ist eine ununterbrochene Kurve, die bei 25% bis 27% As durch ein Minimum, 607°, geht, um langsam zum As zu steigen. Die Schmelzkurven haben nur eine Verzögerung, was auf feste Lösungen, resp. isomorphe Mischkristalle hinweist. Die Untersuchungen der Mikrostruktur nötigen uns zum selben Schluss. Die in der Natur vorkommenden Kombinationen von As und S sind gleichfalls zu den isomorphen Mischungen zu rechnen, z. B. der rhombisch-hexagonale Allemontit, welcher bis 95% As enthält.

Autoreferat (übers. von Centnerszwer).

1278. **Ruer**, R. — *„Über Bleioxychloride."* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 365—383, 1906.

Die Aufnahme des Schmelzliniendiagrammes im System $PbCl_2$—PbO ergab die Möglichkeit zu entscheiden, welche von den vielen beschriebenen Bleioxychloriden wirklich existieren. Zur Aufnahme der Schmelzen dienten Platingefässe, da Glas und Porzellan von PbO angegriffen werden und die in die Schmelze übergehende SiO_2 die Krystallisationsfähigkeit merklich herabsetzt. Allerdings war Platin nur bis 700° anwendbar und daher musste der Schmelzpunkt von reinem Bleioxyd in Porzellan bestimmt werden. Das Thermoelement wurde ungeschützt in die Schmelze gesetzt, die wegen schlechter Leitfähigkeit gerührt werden musste. An dem aus den Abkühlungskurven konstruierten Schmelzdiagramm ist die Unregelmässigkeit der eutektischen Linien auffällig (Differenzen von ca. 20°), die wahrscheinlich durch Unterkühlung bedingt ist. Ferner fällt auf, dass die Änderung der eutektischen Kristallisationsdauer in verschiedenen Fällen

nicht linear mit der Zusammensetzung der Schmelze erfolgt. Auch hier spielt wohl die Unterkühlung eine Rolle. Nach den Prinzipien der thermischen Analyse von Tammann ergab sich die Existenz der Verbindungen $PbCl_2 \cdot PbO$ (natürlich als Matlockit vorkommend), $PbCl_2 \cdot 2PbO$ (in der Natur als Mendipit vorkommend) und $PbCl_2 \cdot 4PbO$.

Der Schmelzpunkt von Bleichlorid (499 °) wird durch Zusatz von Bleioxyd fast geradlinig, bis zu einem eutektischen Punkt bei 438° und und 19 % PbO erniedrigt. Von hier an steigt die Schmelzlinie und als Bodenkörper tritt von 19—36 % PbO in der Schmelze primär $PbCl_2 \cdot PbO$ auf. Bei 36 % PbO und 524 ° hat die Schmelzlinie einen Knick, indem von da ab eine neue Kristallart $PbCl_2 \cdot 2PbO$ zur Abscheidung gelangt, die primär aus allen Schmelzen bis 64 % PbO gebildet wird. $PbCl_2 \cdot 2PbO$ schmilzt unzersetzt bei 693 ° (62 % PbO in der Schmelze). Wenn demnach Schmelzen mit 36—62 % PbO abgekühlt werden, so tritt zuerst $PbCl_2 \cdot 2PbO$ auf und dies setzt sich bei 524 ° mit der verbleibenden Schmelze zu $PbCl_2 \cdot PbO$ um. Vom Schmelzpunkt des $PbCl_2 \cdot 2PbO$ (693°) sinkt bei zunehmendem PbO-Gehalt die Schmelzlinie, bis bei 64 % Pb und 691 ° ein eutektischer Punkt erreicht ist, in dem als zweite Kristallart $PbCl_2 \cdot 4PbO$ auftritt, deren Schmelzlinie ein Maximum bei 711 ° besitzt und die bis 82 % PbO Bodenkörper bleibt. Allerdings kommt diese Verbindung — ausser im Maximum — nie rein zur Abscheidung, da sie sowohl mit $PbCl_2 \cdot 2PbO$ als mit PbO Mischkristalle bildet. Beim eutektischen Punkt bei 82 % PbO und 703 ° tritt als neue feste Phase PbO hinzu und von da an steigt die Schmelzlinie bis zum Schmelzpunkt von Bleioxyd (835 °), welches in diesem Gebiet die primäre Abscheidung bildet.

Zum Unterschied von den bleioxydärmeren Verbindungen ist

$$PbCl_2 \cdot 4PbO$$

gelb gefärbt, was die Untersuchung der Dünnschliffe sehr erleichtert.

Koppel.

1279. Michael, A. — *„Über das Verteilungsprinzip.“* Chem. Ber., 39, p. 2136—2143, 1906.

1280. Michael, A. — *„Über den Verlauf der Addition von Wasser an Hexin-2. (Erste Mitteilung: Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.)“* Chem. Ber., 39, p. 2143—2148, 1906.

1281. Michael, A. und **Hartman**, N. R. — *„Zur Konstitution des aus Mannit-Hexen dargestellten Hexylalkohols. (Zweite Mitteilung: Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.)“* Chem. Ber., 39, p. 2149—2152, 1906.

1282. Michael, A. und **Turner**, J. H. — *„Über die Einwirkung von Chlor auf Hexan. (Dritte Mitteilung: Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.)“* Chem. Ber., 39, p. 2153—2156, 1906.

1283. Michael, A. und **Leigton**, V. L. — *„Über die Addition von unterchloriger Säure an Isobuten. (Vierte Mitteilung: Zur Kenntnis der Anwendung des Verteilungsprinzips.)“* Chem. Ber., 39 p. 2157—2163, 1906.

Die Frage, weshalb bei Reaktionen der organischen Chemie einmal das eine Isomere in vorwiegendem Masse, das andere Mal aber die verschiedenen Isomeren in bestimmten Verhältnissen zugleich gebildet werden, wird, nach Verf. durch das Verteilungsprinzip beantwortet. Dem Prinzip liegt die Voraussetzung zugrunde, dass die erste Phase eines jeden chemischen Vorganges in der Bildung des Kekuleschen Polymoleküls besteht,

bei dessen Zerfall das schwächste mit dem stärksten Atom um den Affinitätsaustausch konkurriert, vorausgesetzt, dass es sich dabei um einen unter Entropievermehrung vor sich gehenden Zerfall handelt. Je weiter der Entropiezuwachs bei zwei sich bildenden Molekülarten auseinander liegt, desto bedeutender muss der Unterschied in den Bildungsverhältnissen der entstehenden Isomeren ausfallen.

Bezeichnet man in einem Fettkörper von normaler Struktur ein gewisses Atom mit der Ziffer 1, so wird der Gesamteinfluss, der von einem Atom gegenüber allen anderen Atomen im Molekül ausgeübt wird, am besten durch folgende Stellungsskala der Atome dargestellt, wobei der Grad der Wirkung der Reihe nach abnimmt:

$$1-2-3-5-6-4-7(-9-10-11)-8.$$

Direkt verbundene Radikale oder Atome üben eine ungleich grössere, gegenseitige Wirkung aus, als indirekt gebundene. Im Propylen wird deshalb eine vollkommenere Neutralisation (grössere Entropiezunahme) durch Addition von HJ bei Bildung von Isopropyljodid erzielt, als bei Bildung von Propyljodid, weshalb ersteres in vorwiegendem Masse entsteht. Werden statt JH, Addenden verwendet, deren Teile ihrem chemischen Charakter näher stehen als J und H, so wird, je näher die Teile des Addenden ihrem chemischen Charakter stehen, desto näher das Verhältnis der Entropiezunahme bei der Bildung der Isomeren zusammen fallen.

So ergab sich bei Addition von JH, ClJ und BrCl an Propylen das Verhältnis der je zwei möglichen Isomeren:

$$\frac{CH_3 \cdot CH \cdot J \cdot CH_3}{CH_3 \cdot CH_2CH_2J} = \frac{200-300}{1}$$

$$\frac{CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2J}{CH_3CHJ \cdot CH_2Cl} = \frac{3}{1}$$

$$\frac{CH_3CHCl \cdot CH_2Br}{CH_3CHBr \cdot CH_2Cl} = \frac{7}{5}$$

Konkurriert ein und derselbe Addend um zwei verschieden gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Azetylen und Äthylen, so wird der ungesättigtere, also Azetylen mehr addieren, da bei diesem die relative Entropiezunahme grösser ist.

Betrachtet man die Addition eines und desselben Addenden anstatt an Propylen $CH_3CH = CH_2$,
das eine Mal an Propyläthylen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2,$$

das andere Mal an Methyläthyl-Äthylen, so sieht man, dass es sich bei Propylen, wie bei Propyläthylen um den Unterschied des Einflusses einer unmittelbar und mittelbar verbundenen Methylgruppe auf die ungesättigten Kohlenstoffatome handelt. Halogen wird sich deshalb vorwiegend in β-Stellung anlagern. Doch wird von den in geringerem Masse entstehenden normalen Halogeniden das normale Halogenid beim Propyläthylen in grösserem Masse entstehen, als beim Propylen. Beim symmetrischen Methyläthylpropylen hingegen handelt es sich um den Unterschied in der Wirkung von nur indirekt verbundenen Atomen auf die ungesättigten Kohlenstoffatome.

Die Entstehungsverhältnisse der isomeren Halogenide müssen hier viel näher zusammenliegen. Doch wird z. B. mehr 2-Jodpentan gebildet, als 3-Jodpentan.

Ähnlich wie die Additionsvorgänge können die Polymerisationsvorgänge behandelt werden.

Komplizierter sind die Verhältnisse bei der Substitution und der Ab spaltung. Derartige Reaktionen kann man nach Verf. auch nach dem Verteilungsprinzip behandeln, wenn man folgenden Satz anwendet:

„Der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch ein Radikal veranlasst eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrig bleibenden Atomen im Molekül, je nachdem das eingeführte Radikal eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zum ersetzten Wasserstoff besitzt. Handelt es sich um eine positive Wirkung, so wird die Haftenergie der Kohlenstoffatome zu solchen Atomen vermehrt, die zum Kohlenstoff relativ negativ sind, dagegen wird sie zum positiven Wasserstoff vermindert. Die Einführung eines relativ negativen Radikals vermindert die Haftenergie des Kohlenstoffs zu sämtlichen Atomen im Moleküle."

Als Verf. die Addititon von Wasser an Hexin-2

$$CH_3 \cdot CH_2 \quad CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$$

studierte, fand er, dass sich nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von 55—57 Teilen Hexanon-2 und 45—43 Teilen von dem 3-Keton bildeten.

Wird Wasser an Mannithexen addiert, so bilden sich die beiden sekundären Alkohole, Hexanol 2 und 3, im Verhältnis 77 : 23.

Bei der substituierenden Einwirkung von Chlor und Brom auf Hexan stellte sich heraus, dass am meisten 2-, weniger 3-, und im Verhältnis zu diesen wenig 1-Derivat gebildet wird. Vom primären Chlorhexan wird relativ mehr erzeugt, als von primärem Bromhexan.

Was die Addition von unterchloriger Säure an Isobuten anlangt, so konnte der Verf. die Regel aufstellen, dass ganz allgemein Addition von unterchloriger Säure an Alkene-1 zu Alkenchlorhydrinen führt, bei denen das Chloratom von den beiden vorher ungesättigten Kohlenstoffatomen an das endständige gebunden ist.

Der scheinbare Widerspruch gegen das Verteilungsprinzip der bei dieser Reaktion statthat, erklärt sich damit, dass hier der elektrolytisch gespaltene Teil der unterchlorigen Säure sich bei der Addition betätigt.

R. Kremann.

1284. Lowry, T. M. — *„Studies of Dynamic Isomerism. Part IV. Stereoisomeric Halogen Derivatives of Camphor."* Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 1033—1042, 1906.

The solubility method, employed in the case of nitrocamphor and the sugars (Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 1541 and 1551, 1904; This Review, Bd. II, No. 998, 999), for determining the quantitative composition of the equilibrium mixtures of dynamic isomerides, has been applied to the halogen derivatives of camphor which undergo reversible isomeric change in presence of alkali.

In the case of each compound containing the group — CHBr · CO — or — CHCl · CO —, addition of alkali increases the concentration of the saturated solution in the ratio 0,89 : 1 approximately.

The proportion of α'-form is probably about 7 per cent in the case of bromocamphor, 9 per cent in the case of chlorocamphor, and 11 per cent in the case of the $\alpha\beta$ and $\alpha\pi$-dihalogen compounds. No increase of solubility is observed in the case of β-bromo-camphor or of the $\alpha\alpha'$-derivatives.

Approximate values for the rotatory powers of the α'-compounds are given. α'-Bromocamphor is probably laevorotatory, α'-chlorocamphor feebly dextrorotatory.

E. W. Lewis.

1285. Fichter, F. und **Müller,** H. — „*Affinitätsmessungen an einbasischen ungesättigten Säuren.*" Lieb. Ann., Bd. 348, p. 256—259, 1906.

Die α-β ungesättigten Säuren zeigen allgemein eine niedrigere Dissoziationskonstante als die β-γ-Säuren (Fichter und Pfister, Ann., 334, p. 201, 1904), was sich mit Hilfe der Thieleschen Partialvalenztheorie erklären lässt (Ann., 306, p. 87, 1899). Die Konstanten wurden mittelst der Inversion des Rohrzuckers und der Katalyse des Methylazetats wie üblich bestimmt.

Bei der Inversionsmethode wurde $k = c.\,a.\,10^4$ bestimmt, wo

$$c.\,a. = \frac{\log b - \log (b-x)}{t}$$

war. Es wurden folgende Werte gefunden:

		k
Buttersäure	$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	0,0569
Krotonsäure	$CH_3—CH{=}CH—COOH$	0,0723
Vinylessigsäure	$CH_2{=}CH—CH_2—COOH$	0,0941
n-Valeriansäure	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2COOH$	0,0545
α-β-Pentensäure	$CH_3—CH_2—CH{=}CHCOOH$	0,0691
β-γ-Pentensäure	$CH_3—CH{=}CH—CH_2—COOH$	0,1738
α-Methyl-α-β-pentensäure	$CH_3—CH_2—CH{=}C(CH_3)—COOH$	0,0284
α-Methyl-β-γ-pentensäure	$CH_3—CH{=}CH—CH(CH_3)—COOH$	0,0757

Bei der Verseifungsmethode des Methylazetats wurde nach der Gleichung von Ostwald

$$\frac{\log b}{b-x} \cdot \frac{c.a. + \gamma}{c.a.} = (c.a + \gamma.b)\,t$$

ebenfalls c · a bestimmt.

Die Werte für b sind ebenfalls mit 10^4 multipliziert.

		k
Buttersäure	$CH_3—CH_2—CH_2—COOH$	0,0206
Krotonsäure	$CH_3—CH{=}CH—COOH$	0,0320
Vinylessigsäure	$CH_2—CH—CH_2—COOH$	0,0540
n-Valeriansäure	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$	0,0164
α-β-Pentensäure	$CH_3—CH_2—CH{=}CH—COOH$	0,0170
β-γ-Pentensäure	$CH_3CH{=}CH—CH_2—COOH$	0,0668
α-Methyl-α-β-pentensäure	$CH_3—CH_2—CH{=}C(CH_3)—COOH$	0,0235
α-Methyl-β-γ-pentensäure	$CH_3—CH{=}CH—CH(CH_3)—COOH$	0,0325

Nach diesen Messungen zeigen sich die α-β ungesättigten Säuren als unverhältnismässig schwach und erheblich schwächer als die β-γ-Säuren, wie auch die früheren Leitfähigkeitsmessungen gezeigt haben. Ferner wurden noch einige neue Dissoziationskonstanten bestimmt.

β-Methyl-α-β-pentensäure	$CH_3—CH_2—C(CH_3){=}CHOOH$	0,00073
β-Methyl-β-γ-pentensäure	$CH_3—CH{=}C(CH_3)—CH_2—COOH$	0,00288
α-Äthyl-α-β-pentensäure	$CH_3—CH_2—CH{=}C(C_2H_5)—COOH$	0,00205
α-Athyl β-γ-pentensäure	$CH_3CH{=}CH—CH(C_2H_5)—COOH$	0,00339

α-β und β-γ ungesättigte Säuren zeigen nach Thiele (Ann., 306, p. 103, 1899) nur geringe Unterschiede bei ihren Verbrennungswärmen. Nach Messungen von Dr. Langbein wurde für α-Methyl-α-β-pentensäure bei konstantem Volumen die molekulare Verbrennungswärme zu 795,7 Kal. gefunden, während der Wert für die α-Methyl-β-γ-pentensäure 797,9 Kal. betrug, was einem Unterschied von 0,28 $^0/_0$ entspricht.

Dagegen war die Konstante bei der Rohrzuckerinversion für die β-γ-Säure 2,6 mal, bei der Katalyse des Methylazetats 1,4 mal, beim elektrischen Leitvermögen 3 mal so gross als die der α-β-Säure.

(Chem. Lab. d. Univ. Basel.) H. Grossmann.

1286. **Wedekind,** E. — „*Die Geschwindigkeit der Autorazemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 330 bis 333, 1906.

Das wegen seines asymmetrischen Stickstoffs optisch aktive l-Propylbenzyl-phenyl-methylammoniumjodid zeigt in Chloroformlösung bequem verfolgbare Autorazemisation. Liegt die Ursache dieser Erscheinung, wie im allgemeinen angenommen, in einer vorausgehenden Dissoziation in Tertiärbase und Alkyljodid, so muss der Vorgang der Autorazemisation eine Reaktion erster Ordnung sein; er wäre der von Wilhelmi studierten Inversion des Rohrzuckers an die Seite zu stellen. Der Fortschritt der Reaktion wurde polarimetrisch verfolgt. Die für monomolekularen Reaktionsmechanismus gültige Geschwindigkeitsgleichung wurde in der Tat bestätigt gefunden; der Vorgang der Autorazemisation des aktiven Ammoniumjodids gehört also in die Reihe der monomolekularen Reaktionen; die Geschwindigkeitskonstante ist von ungefähr derselben Grössenordnung wie diejenige der Zuckerinversion.

Die Geschwindigkeit der Autorazemisation asymmetrischer Ammoniumsalze hängt in hohem Masse von dem betreffenden Lösungsmittel, der chemischen Natur des Anions und Kations, der Temperatur und den Belichtungsverhältnissen ab. Bisher konnte die Erscheinung bloss an Chloroformlösungen beobachtet werden; unter den Halogeniden haben die Jodide die grösste Tendenz, ihre Drehung zu verlieren; je nach der Wahl des optisch-aktiven Kations sind die verschiedensten Abstufungen der Zersetzungsgeschwindigkeit zu erwarten; Belichtung beschleunigt die Razemisierung in hohem Grade. E. Abel.

1287. **Goldschmidt,** H. — „*Bemerkung zu Herrn Wedekinds Mitteilung über: ‚Die Geschwindigkeit der Autorazemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 416—418, 1906.

Der von Herrn Wedekind (vgl. vorstehendes Ref.) erbrachte Nachweis des monomolekularen Verlaufes der Autorazemisation optisch-aktiver Ammoniumsalze ist für den Mechanismus der Reaktion nicht eindeutig entscheidend: die Wedekindschen Ausführungen behalten auch unter Voraussetzung unmittelbaren Übergangs des l-Körpers in sein Spiegelbild ihre Geltung.

Die maximale Arbeit der Razemisierung ist aus thermodynamischen Gründen der absoluten Temperatur proportional und lässt sich unter Zugrundelegung passender Kreisprozesse berechnen.

Das Energieäquivalent eines Autorazemisationsvorganges ist wesentlich osmotischer Natur. E. Abel.

1288. **Levi,** M. G. und **Voghera,** M. — „*Ulteriori ricerche sopra la funzione del catalizzatore nel processo Deacon per la preparazione del cloro.*" (Weitere Versuche über die Funktion des Katalysators beim Deaconschen Verfahren zur Chlordarstellung.) Gazz. chim. Ital., 36, I. p. 513—534, 1906.

Die Verff. haben die Versuche von Levi und Bettoni (Gazz. chim. Ital. 35, I, p. 320, 1905; Phys.-chem. Centrbl., II, p. 476) fortgesetzt und eine Reihe von Katalysatoren beim Deaconschen Verfahren untersucht.

Die früheren Versuche von Levi und Bettoni werden zunächst bestätigt und ihre Resultate werden mit denen der Katalyse durch Kupfersulfat, Chlormagnesium, Chlornickel und Chlorkalzium verglichen und zusammen diskutiert.

Zur Erklärung der experimentellen Tatsachen scheint weder die alte Hypothese der Bildung von Oxychloriden als Zwischenprodukte zu genügen noch die neue von Levi und Bettoni, welche die Bildung von unbeständigen Hydraten als Zwischenprodukte bei der Katalyse annehmen. Es scheint, dass man am besten die Katalyse erklären kann, wenn die beiden Hypothesen angenommen und miteinander vervollständigt werden.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit finden bei allen den Fällen der Katalyse bei Deaconscher Chlordarstellung gleichzeitig zwei Reaktionen statt; die eine ist chemischer Natur und entspricht der Zersetzung der Chloride, die andere ist katalytischer Natur und entspricht der Bildung und der sofortigen Zersetzung von unbeständigen Hydraten.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ.

Autoreferat (M. G. Levi).

1289. Chodat, R. — *„Zur spezifischen Wirkung der Peroxydasen — eine Prioritätsfrage.“* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2506—2507, 1906.

Wie aus dem Titel erhellt, handelt es sich um eine Prioritätsfrage gegenüber der Bachschen Veröffentlichung (cf. Ref. No. 1173, Bd. III), auf deren Einzelheiten hier prinzipiell nicht eingegangen werden soll.

R. Kremann.

Elektrochemie.

1290. Pochettino, A. und **Trarbacchi,** G. C. — *„Sul modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti.“* (Über das Verhalten des Selens gegen Wechselströme.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, p. 27—35, 1906.

Je nachdem man lichtempfindliche Selenzellen, die auf 200° erhitzt worden sind, langsam oder schneller abkühlen lässt, erhält man Zellen von verschiedener Empfindlichkeit gegen Licht und Veränderungen ihres Widerstandes. Die Versuche mit diesen Zellen erster und zweiter Art ergaben folgende Resultate:

I. Lässt man einen stets stärker werdenden Wechselstrom durch die Zellen und zwar ganz gleich welcher Art, gehen, so nimmt der Widerstand zu. Diese Zunahme ist nur vorübergehend; die Zelle erster Art erreicht den Anfangszustand in einer Woche, die zweiter Art in $1^1/_2$ Tagen.

II. Der Anfangswiderstand der Zelle zweiter Art ist sehr hoch, in einem Monat erreicht er einen sehr niedrigen, fast konstanten Wert, wobei die Umwandlung von selbst vor sich geht.

III. Entsprechend diesem erheblichen Abfall des elektrischen Widerstandes nimmt auch der photoelektrische Effekt der Zelle allmählich ab, wird null und schliesslich negativ, wenn unter dem Einflusse des Lichtes der Widerstand der Zelle gestiegen ist.

IV. In gleicher Art wie der Widerstand unter dem Einfluss des Wechselstroms mit dessen zunehmender Stärke wächst, ändert sich der photoelektrische Effekt.

Bei Zellen der ersten Art strebt er einem Maximalwert zu, der von Zelle zu Zelle wechselt.

Zellen zweiter Art, bei denen der photoelektrische Effekt anfangs negativ ist, zeigen die Tendenz zur Abnahme des Effekts bis Null und schliesslich bis zu positiven Werten. Die Zunahme tritt in beiden Fällen kontinuierlich ein, ist aber von Zelle zu Zelle ausserordentlich verschieden.

V. Ist der Anfangswiderstand der Zellen vorhanden, so kehrt auch der photoelektrische Effekt auf seinen Anfangswert zurück.

Die in Tabellen verzeichneten Resultate sind auf 2 Tafeln graphisch wiedergegeben. H. Grossmann.

1291. Thiel, A. — „*Elektrokapillarität als Erklärung der Bewegungen sich auflösender Kristalle auf Quecksilber.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 257—259, 1906.

K. Schaum hat beobachtet, dass insbesondere Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat, auf eine unter verdünnter Schwefelsäure befindliche Quecksilbermasse gebracht, eigentümliche Bewegungserscheinungen zeigen, und führt dieses Verhalten auf Auflösungsphänomene zurück. Da sich jedoch hierbei in der Quecksilberoberfläche selbst sehr auffallende Bewegungen abspielen, zieht Verf. zu deren Erklärung auch elektrokapillare Erscheinungen heran. Er beschreibt einzelne Versuche, aus denen hervorgeht, dass in der Oberfläche einer unter einer Elektrolytlösung ruhenden Quecksilbermasse Strömungen entstehen, wenn ihr an verschiedenen Stellen verschiedene Potentiale gegen den Elektrolyten erteilt werden. Das Quecksilber strömt von Orten niederer zu Orten höherer Oberflächenspannung. Einer anodischen Beladung entspricht nun die Behandlung mit einem Oxydationsmittel, einer kathodischen Beladung die Einwirkung eines Reduktionsmittels auf das Quecksilber.

Die Bewegung des Kristalls selbst erklärt sich weiterhin durch ungleichmässige Auflösung desselben. Dadurch entstehen an benachbarten Punkten Konzentrationsgefälle, welche ihrerseits Potentialgefälle und Oberflächenspannungsgefälle im Quecksilber zur Folge haben. Infolgedessen strömt letzteres unter dem Kristall hinweg und nimmt dabei diesen mit.

E. Abel.

1292. Foà, C. — „*La reazione dei liquidi dell' organismo determinata col metodo elettrometrico.*" (Die elektrometrische Reaktionsbestimmung der Flüssigkeiten des Organismus.) Archivio di fisiologia, 3, p. 371—415. 1906.

Durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Kette

Wasserstoffelektrode	Zu untersuchende Flüssigkeit	Kalomel — $^1/_{10}$ Normalelektrode

wird die Wasserstoffionenkonzentration C_H in vielen verschiedenen menschlichen und tierischen Flüssigkeiten untersucht.

Als Wasserstoffelektrode wird ein goldenes palladiertes mit reinem Wasserstoff geladenes Blech benutzt, welches ein ganz konstantes Potential zeigt.

Es wird auch die Reaktion des Blutes und der Organe vor und nach dem Tode, die Reaktion der Endozellenflüssigkeiten, diejenige des Blutes und des Harnes in den saueren Autovergiftungen des Organismus und diejenige von Pflanzensäften untersucht und bestimmt. Die früheren Arbeiten in demselben Gebiet werden kritisch besprochen. Die Hauptresultate der zahlreichen Versuche sind folgende: Die Flüssigkeiten des Organismus reagieren fast neutral; nur der Magensaft reagiert bedeutend sauer. Die Reaktion dieser Flüssigkeiten kann i[illegible] mter Vergiftungen und

kurze Zeit nach dem Tode der Tiere sauer werden. Kleine Änderungen der H-Ionenkonzentration können den physikalischen Zustand der Flüssigkeiten und die Wirkung einiger Fermente stark beeinflussen.

Die Pflanzensäfte reagieren je nach den Pflanzenarten und den Landbaubedingungen verschieden; die meisten Farbenänderungen der Blumen sind Reaktionsänderungen der Säfte zuzuschreiben.

Turin, Physiol. Lab. M. G. Levi.

1293. Gundry, P. G. — *„On the Asymmetrical Action of an Alternating Current on a Polarizable Electrode."* Phil. Mag. (6), 11, p. 329—354, 1906.

1. A perfectly symmetrical alternating current acting at a polarizable electrode leads, according to the osmotic theory of polarization, to an asymmetry of the polarization — i. e. to a direct current — since if c (the ionic concentration in the layer of electrolyte immediately over the electrode) oscillates symmetrically about a mean value, the logarithm, being an asymmetrical function, changes asymmetrically.
2. The case of a mercury electrode gives as a result that the direct current I satisfies the relation
$$\frac{N\,I}{i_0^2} = \text{const.}$$
where N is the frequency, and $i_0 \sin 2\pi N t$ is the alternating current. The direction of the current corresponds with an effective diminution of the concentration in the neighbourhood of the electrode.
3. The same relation should hold when the electrolyte is a solution of a complex salt, provided that diffusion from and to the layer of electrolyte surrounding the electrode plays the important part in the polarization.
4. In cases, however, where the polarization arises from the finiteness of the velocity of reaction by which mercury ions are supplied from the complex molecules, the relation
$$\frac{I}{i_0^2} = \text{const.}$$
holds, being independent of the frequency.
5. A disturbing effect which in some cases masks the one described above, and shows itself in a permanent increase of the concentration in the neighbourhood of the electrode, is accounted for.
6. Experiments, made with potassium cyanide solution show to what extent $N\,I/i_0^2 = \text{const.}$ is found to hold at high frequencies. At low frequencies the relation is totally departed from, and there appears to exist a critical frequency where a sudden change in the phenomenon takes place.
7. An application to the „electrolytic coherer" is suggested on the supposition that the equilibrium in some reaction such as $H_2 = 2\,H$ is reached with finite velocity, and an effect corresponding with (4) above takes place.
8. Experiments with a platinum electrode, both anodically and cathodically polarized, show that the magnitude of the direct-current effect varies at higher frequencies much less with the frequency than is the case with the mercury electrode. W. W. Taylor.

1294. Bayliss, W. M. — *„On some Aspects of Adsorption phenomena with especial reference to the action of electrolytes and to the Ash-constituents of Proteins."* Biochemical Journal, Vol. I, p. 175, 1906.

1. Action of Electrolytes.

When adsorption of electrically charged colloids by the surfaces of other bodies takes place, the process is affected by the presence of inorganic electrolytes in the same way as the mutual interaction of colloids in general.

This action may be expressed thus: In the case of electro-negative colloids, such as congo-red, kations increase adsorption, anions diminish it. In the case of electro-positive colloids, such as Toluidin-blue, kations diminish and anions increase adsorption. In both cases the effect of anions is relatively small. The action of bivalent kations in much greater than double that of univalent kations.

Salts of heavy metals, such as zinc, which form positively charged colloidal hydroxides in solution, have a very powerful effect in promoting adsorption of electro-negative colloids.

Stable colloids, e. g. gelatin, protect electro-negative colloids from the action of kations when the charge of the stable colloid is of the same sign as that of the colloid being adsorbed.

The explanation of these facts, as also of the different adsorption powers of paper, silk &c. and of the effect of alcohol, is to be found in the negative charge of non-conductors when immersed in water (Quincke), taken in connection with Coehn's work on the part played by the dielectric constants of these various bodies on the amount of the charge.

The adsorption of colloids by the surfaces of solid bodies is thus brought into line with the mutual interaction of colloids. They are both in fact special cases of surface-action.

2. The Temperature-relations of adsorption.

The rate of adsorption is increased by rise of temperature, but the total amount taken up when equilibrium is attained is less the higher the temperature.

The temperature-coefficient of the reaction-velocity is very low, so that diffusion-processes probably play a large part in the effect of raised temperature.

The reaction is, within limits, reversible, both as regards temperature and dilution. The adsorption compounds, however, seem to become less easily dissociated after exposure to a high temperature (100 °) or to the action of electrolytes.

3. The Ash of Proteins

is present in an adsorbed form, being extracted by water in the way characteristic of adsorption compounds and expressed accordingly in an exponential formula. The inorganic electrolytes are also split off by rise of temperature and by precepitants, such as tannin.

4. Other results.

In the coagulation of blood there is a diminution of electrical conductivity, so that ions (probably Ca^{++}) disappear from solution.

Adsorption affinity shows a more or less specific character in that gelatin e. g. has a greater affinity for acid-fuchsin than it has for congo-red, while paper has the same affinity for both.

The combination between enzyme and (colloidal) substrate appears to be of the nature of adsorption. The exponential law of adsorption applies to the relation between the concentration of trypsin and its rate of action.

Author.

1295. Horton, F. — *„The Electrical Conductivity of Metallic Oxides.“* Phil. Mag. (6), 11, p. 505—531, 1906.

An investigation of the variation of electrical conductivity of solid metallic oxides with change of temperature, with the view of ascertaining whether the conduction is electrolytic or metallic. The oxides used were: calcium, magnesium, barium, lead (PbO), bismuth, copper (CuO); sodium peroxide and quartz were also used. The oxides were used in the form of slabs about 1 sq. cm. in area, and 1—2 mm. in thickness; the slab was placed between thick platinum plates firmly pressed together by porcelain rods. Electric heating furnaces were used in the experiments. The resistance was measured directly by a Wheatstone bridge except in the cases in which electrolysis was found to accompany the conduction. Kohlrausch's alternating current and telephone method was inapplicable owing to the high resistance. A galvanometer was connected permanently to the bridge, and the direction of its first kick on momentarily closing the battery circuit was observed.

Polarization effects were observed with calcium oxide, magnesium oxide, barium oxide, lead oxide (very slight), bismuth oxide; cupric oxide gave no sign of polarization or of electrolytic conduction.

In order to further investigate the electrolytic conduction platinum foil was covered with calcium oxide, barium oxide, and cupric oxide respectively, and was used as a cathode in a discharge-tube; for if the conduction is electrolytic the amount of oxygen evolved would be quite easily detected. In no case was any definite increase of pressure observed.

The conductivity-temperature curves are exactly similar to those obtained by Wehnelt for the relation between the number of corpuscles given out by calcium oxide and the temperature.

The conclusion to which the author comes is that by far the greater part of the current is carried by negatively charged corpuscles, as in metals, but that in those cases of oxides or mixtures of oxides in which a feeble polarization current or other signs of electrolysis have been observed, metallic and electrolytic conduction are associated in the same substance.

W. W. Taylor.

1296. Blackman, P. — *„Quantitative Relation between Molecular Conductivities.“* Phil. Mag. (6), 11, p. 416—418, 1906.

In the formation of a salt by the interaction of an acid and a base, the initial and final electrical states differ by the expression

$$H^{\cdot} + OH' = HOH;$$

there should be a corresponding disappearance of electrical conductivity. This quantity of electrical conductivity will depend on the temperature, the concentration, and on the nature of the acid.

The author shows how, from this consideration, it is possible to calculate the molecular conductivities of

1. insoluble or unstable bases, and
2. insoluble or unstable salts, the molecular conductivities of which cannot be determined by direct measurement.

W. W. Taylor.

1297. Bruner, L. — *„Über den Proportionalitätsfaktor zwischen den Beweglichkeiten und den absoluten Geschwindigkeiten der Ionen.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 188, 1906.

Der genannte Proportionalitätsfaktor wird auf rein formellem Wege durch Betrachtung der Dimensionen der entsprechenden Grössen abgeleitet.

E. Abel.

1298. Burton, E. F. — *„On the Properties of Electrically Prepared Colloidal Solutions.“* Phil. Mag. (6), 11, p. 425—447, 1906.

The author has prepared, by the Bredig method, colloidal solutions of various metals and investigated the properties of the solutions. Bismuth, lead and iron solutions were found to be unstable; zinc and tin solutions could not be prepared.

The size of the diameters of the particles of gold, silver, and platinum in electrically prepared colloidal suspensions has been found to lie between the limits $(2-6) \times 10^{-5}$ cms.

The velocities of the particles under a known electric force have been determined and the potential differences between the liquid and the particle have been deduced by using the formula

$$v = \frac{4\pi}{k} \cdot \frac{\mu v}{x}.$$

The velocities recorded are lower than those given by Whitney and Blake, and are in close agreement with those found by Hardy. They are of the same order as the velocity of metallic ions, but the slowest ion travels more quickly than the fastest colloidal particle.

The electro-negative, non-oxidizable metals — gold, silver, platinum — give solutions in water and in ethyl malonate in which the particles are negatively charged.

The electro-positive, oxidizable metals give solutions in water, methyl alcohol, and ethyl alcohol in which the particles are always positively charged.

In conclusion, there is a discussion of the views that the formation of the solutions depends on the chemical nature of the solvent, there being incomplete chemical combination of the metal with the liquid.

W. W. Taylor.

Photochemie einschl. Photographie.

1299. Nernst, W. — *„Über die Helligkeit glühender schwarzer Körper und über ein einfaches Pyrometer.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 380—383, 1906.

Der Verf. ermittelt die Lichtmenge, ausgedrückt in Hefnerkerzen, die ein glühender, im Kirchhoffschen Sinne schwarzer Körper pro qmm Fläche ausstrahlt, innerhalb eines Temperaturbereichs von etwa 1400—2300° abs. Ein passend ausgeblendetes Stück eines Glühstifts wird dicht vor die Öffnung eines elektrischen Ofens gestellt, welcher den schwarzen Körper heizt, und durch Variieren der Stromstärke auf gleiche Helligkeit mit dem schwarzen Körper gebracht. Dann gibt ein sorgfältig geeichtes Wanner-pyrometer die Temperatur und die von anderer Seite erfolgte photometrische Eichung der Glühstifte die Helligkeit des schwarzen Körpers an, die unter Berücksichtigung der Dimensionen der Stifte auf ein qmm umgerechnet werden kann. Für Messungen bei niederer Temperatur werden Stifte aus

einem Gemenge von Thoroxyd und Platinschwamm benutzt, für höhere Temperaturen elektrolytische Glühstifte.

Ist einmal für solche Stifte die Abhängigkeit ihrer Helligkeit von der sie durchfliessenden Stromstärke — wohl bei konstanter Spannung — und von der Temperatur bekannt, so lassen sie sich, wie Verf. hervorhebt, als einfache Pyrometer benutzen, welche die Angaben in Hefnerkerzen zu machen gestatten, ohne dass es notwendig wird, einen schwierigen direkten Vergleich der untersuchten Strahlung mit der Hefnerlampe anzustellen. Der Nernstsche Glühstift für 1 Ampere Stromstärke liefert bei Unterbelastung Hunderte von Stunden eine völlig befriedigende Lichtkonstanz, und auch kleine Osmiumlampen würden zu empfehlen sein. A. Becker.

1300. Morris-Airey, H. — „*On the Resolving Power of Spectroscopes.*“ Phil. Mag. (6), 11, p. 414—416, 1906.

In the consideration of the resolving power of spectroscopes one factor seems to have been overlooked. With an indefinitely narrow slit, the resolving power depends only on the total number of lines on the grating which are utilized. With a wider slit, of width d, the condition for resolution of two lines differing in wave-length by $\delta\lambda$ is

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{2\lambda + \psi d}{\lambda R}$$

where R is the theoretical resolving power, and ψ is the angle subtended at the slit by the diameter of the collimator-lens.

By tilting the grating sufficiently, only part of the beam passing through the lens is effective, and the author shows that only the width of this effective portion is to be considered in determining ψ. By reducing its value the full resolving power is reached with a great width of slit. With a grating of 1300 or 1400 lines it is easy to separate the sodium D lines with a slit 5 mm. wide. W. W. Taylor.

1301. Greinacher, H. — „*Über die durch Radiotellur hervorgerufene Fluoreszenz von Glas, Glimmer und Quarz.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 225—228, 1906.

Der Verf. zeigt, dass Radiotellur durch Glas, Glimmer und Quarz hindurch auf die photographische Platte wirkt, und erklärt dies durch eine am Glimmer auch okular beobachtbare schwache Fluoreszenzwirkung der langsamen α-Strahlen. Dass die Erscheinung auf stark durchdringende oder auch langsame β-Strahlen zurückzuführen sei, hält Verf. für ausgeschlossen. A. Becker.

1302. Vicentini, G. und **Alpago**, R. — „*La radioattività dei gas delle sorgenti termali d'Abano. Considerazioni e osservazioni sul fenomeno di scintillamento della blenda di Sidot. Nota 4ª.*“ (Die Radioaktivität der Gase der Euganeischen Thermalquellen. Betrachtungen und Beobachtungen über die Erscheinung des Szintillierens der Sidotblende. IV. Mitteilung) Atti. R. Istit. Veneto 65, II, p. 1265—1282, 1906.

Gelegentlich einer Untersuchung des Herrn Prof. Battelli über die Kondensation der in den Gasen der S. Giuliano's Thermalquellen Pisa enthaltenen Emanation, welche in den politischen Zeitungen Italiens besprochen wurde, entstand eine Prioritätsfrage zwischen Prof. Battelli und seinen Mitarbeitern und Prof. Nasini und dessen Mitarbeitern über die zur Konzentration der Emanation benutzte Methode.

Bei derselben Gelegenheit wurde ein Versuch von Vicentini und Alpago (Atti R. Ist. Veneto 64, II, p. 1187; Phys.-chem. Centrbl., II, p. 449) über das Leuchten der zu hohem Potential in den Abano-Gasen radioaktivierten Sidotblende erwähnt, und vom Prof. Alippi (Urbino) und von den Mitarbeitern des Prof. Battelli missverstanden. Daher wurden die Verff. zu neuen Versuchen über die Radioaktivität der Abano-Gase und das durch dieselbe erzeugte Leuchten der Sidotblende veranlasst. Es ist nicht möglich, die Beobachtungen und die Bemerkungen der Verff. im Auszug wiederzugeben. Die allgemeineren Schlussfolgerungen der Arbeit dürften folgende sein:

Die starke Radioaktivität der Abano-Gase wird bestätigt und etwa acht mal grösser als diejenige der Gase von S. Giuliano gefunden. Diese Radioaktivität genügt, um das Leuchten und Szintillieren der Sidotblende direkt ohne weiteres zu erzeugen. Die Erscheinung wird deutlicher, wenn die Blende zu hohem Potential geladen ist. Die Radiumemanation erzeugt in der Sidotblende eine Leuchterscheinung, die von der vom Lichte (Phosphoreszenz) und von den elektrischen Büscheln in derselben Blende erzeugten ganz verschieden ist. Hauptsächlich fehlt in den letzten Fällen die Erscheinung des Szintillierens. Das von der Blende entsandte Licht, auch spektroskopisch untersucht, besitzt je nach den oben erwähnten Fällen ganz verschiedene Natur.

Padua, Physik. Inst. d. Univ. M. G. Levi.

Chemie.

1303. Fischer, F. und **Marx,** H. — *„Über die thermische Bildung von Ozon und Stickoxyd in bewegten Gasen."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2557 bis 2566, 1906.

Die Verf. zeigen, dass das bei Verbrennungs- und Erhitzungsvorgängen in gewöhnlicher atmosphärischer Luft bzw. in Sauerstoff entstehende Ozon auch ohne Zuhilfenahme einer plötzlichen Abkühlung durch verflüssigte Gase gewonnen werden kann. Notwendig hierzu ist nur eine gewisse Windgeschwindigkeit.

Bei der Wasserstoffverbrennung in Luft wiesen die Verff. nebeneinander Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd nach. Beim Anblasen von Luft oder Sauerstoff an Nernststifte erhielten die Verff. bei niedriger Windgeschwindigkeit Stickoxyd, bei hohen Windgeschwindigkeiten Ozon.

Die Verff. werden im weiteren die quantitativen Verhältnisse bei der Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd an Nernststiften studieren. Zum Schluss weisen sie nur darauf hin, dass durch Regulierung der Windgeschwindigkeit die Möglichkeit vorliegt, neben Stickoxyden, speziell also NO_2 soviel Ozon zu erzeugen, dass beim Einleiten in Wasser oder Schwefelsäure keine salpetrige Säure, sondern nur Salpetersäure entsteht.

R. Kremann.

1304. Findlay, A. — *„Notiz über die Bildung von Wasserstoffperoxyd und anderer Verbindungen mittelst der Tesla-Entladung."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 129, 1906.

Im Anschluss an eine Bemerkung Nernsts (ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 710), dass beim Hindurchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Wasserdampf und Sauerstoff kein Wasserstoffperoxyd erhalten wird, teilt der Verf. einige ältere Versuche mit, in denen er bei Anwendung der Teslaschen Büschelentladung die Bildung von Wasserstoffperoxyd

in einem Gemenge von Wasserdampf und Luft in einigen Fällen beobachten konnte. Auch die Bildung anderer Verbindungen, wie Salpetersäure, Ammoniak, Schwefeltrioxyd, aus entsprechenden Gasgemischen glaubt der Verf. unter dem Einflusse der Tesla-Entladung nachgewiesen zu haben.

E. Abel.

1305. Maitland, W. und **Abegg,** R. — *„Über die Thalliumjodide, ihre Existenzbedingungen und ihre Wertigkeit. Ein Fall von anorganischer Tautomerie.“* ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 341—355, 1906.

Bei der Einwirkung von Jod in wässeriger Lösung auf Thallojodid bildet sich Tl_6J_8 sobald die Konzentration des Jodes höher als $0{,}76 \cdot 10^{-5}$ Mole/Liter ist. Tl_6O_8 wird dann weiter zu TlJ_3 jodiert, wenn die Jodkonzentration $3{,}3 \times 10^{-4}$ Mol/Liter übersteigt. Andere Verbindungen waren nicht auffindbar.

Die angegebenen Konzentrationen können als die „Dissoziationsdrucke“ der höher jodierten Verbindungen betrachtet werden.

Tl_6J_8 ist wahrscheinlich $5\ Tl^{I}J \cdot Tl^{III}J_3$.

TlJ_3 kann entweder als Thallotrijodid $Tl^{I}J_3$ oder als Thallijodid $Tl^{III}J_3$ formuliert werden. Wegen der ausgesprochenen Tendenz zum Übergang von $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ in $Tl^{\cdot}$ werden in Lösung sehr wahrscheinlich beide Isomeren nebeneinander bestehen, so dass also hier ein wahrer Fall anorganischer Tautomerie vorliegt. Je nach dem auf eine solche im Gleichgewicht befindliche Thalliumjodidlösung einwirkenden Stoff wird Thallium sich einwertig oder dreiwertig zeigen.

Um die auftretenden Gleichgewichte in einem Fall festzustellen, wurden Kaliumjodidlösungen verschiedener Konzentration bei 25° mit TlJ und Jod geschüttelt und durch Verteilungsversuche, Potentialmessungen und Jodtitrationen die erforderlichen Daten für die Berechnung der Konzentrationen der verschiedenen am Gleichgewicht beteiligten Molekelarten gewonnen. In den fraglichen Lösungen können auftreten die Ionen J', J_3', $Tl^{\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, TlJ_4' und die Neutralmolekel TlJ, TlJ_3, J_2. Daneben sind die Bodenkörper TlJ, Tl_6J_8, TlJ_3 und J_2 möglich. Es bedarf sehr komplizierter Rechnungen, die im Auszuge nicht wiedergegeben werden können, um die tatsächlich auftretenden Konzentrationen der einzelnen Stoffe zu bestimmen. Das Ergebnis der Rechnungen fassen die Verff. etwa folgendermassen zusammen:

1. Das analytisch in den Lösungen der behandelten Art nachweisbare Thallium ist praktisch vollständig als TlJ_4' vorhanden.
2. Das Oxydationspotential stellt ein Simultangleichgewicht der beiden Reaktionen $Tl^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Tl^{\cdot}$ und $2\ J' \rightarrow J_2$ dar und es sind daraus die Konzentrationsverhältnisse $Tl^{\cdot\cdot\cdot} : Tl^{\cdot}$ und $J_2 : J'$ berechenbar.
3. Die Konstante des Komplexgleichgewichtes ist
$$k_i = \frac{(TlJ_4')}{(Tl^{\cdot\cdot\cdot}) \cdot (J')^4} = 1{,}95 \cdot 10^{30}.$$
4. Keiner der Thallium-haltigen Bodenkörper hat eine analytisch merkliche Löslichkeit in Wasser oder organischen Lösungsmitteln.
5. Der Lösung gegenüber wirken die jodierten festen Stoffe gleichzeitig als Thallo- und Thalliverbindungen; sie selbst sind als Thalloverbindungen zu betrachten.

Über die experimentellen Einzelheiten und das Zahlenmaterial vergleiche das Original.

Koppel.

1306. Pellini, G. — *„Contributo allo studio dell' isomorfismo fra il tellurio ed il selenio. Nota I.“* (Beitrag zum Studium des Isomorphismus

zwischen Tellur und Selen. I. Mitteilung.) Atti R. Acc. Lincei 15, I. Sem. p. 629—637, 1906.

Der Verf. bespricht zunächst kritisch die Arbeiten, welche früher zur Bestimmung der Stellung des Tellurs in den isomorphogenen Reihen der Elemente ausgeführt worden sind. Der experimentelle Teil behandelt die Löslichkeit der Mischkristalle von Dibromdiphenyltellurid $[(C_6H_5)_2TeBr_2]$ und Dibromdiphenylselenid $[(C_6H_5)_2SeBr_2]$ im Benzol bei 21°. Die Tellurverbindung ist dimorph. Aus Kohlensulfid kristallisiert sie in Formen des trimetrischen Systems, aus Benzol in Formen des triklinischen Systems. Die Selenverbindung kristallisiert aus beiden Lösungsmitteln trimetrisch. Die Reihe der Mischkristalle aus dem Benzol zeigt eine Lücke zwischen 51,18 und + 94,25 Mol. % der Selenverbindung. Die Grenzlösung, aus der Mischkristalle kristallisieren, enthält 75,3 Mol. % der Selenverbindung. Die Mischkristalle von 0 bis 51,18 % sind triklinisch, von 94,25 bis 100 % trimetrisch. Es handelt sich also um einen deutlichen Fall von Isodimorphismus, welcher sich dem IV. Typus von Roozeboom (ZS. f. physik. Chem., 8, p. 525) analog zeigt.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ.

Autoreferat (übersetzt von M. G. Levi).

1307. Pellini, G. — „*Contributo allo studio dell' isomorfismo fra il tellurio e il selenio. Nota II.*" (Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen. II. Mitteilung.) Atti R. Acc. Lincei 15, I. Sem., p. 711, 1906.

Der Verf. untersucht die Möglichkeit der Bildung von isomorphen Mischungen zwischen Seleniaten und Telluraten. In Widerspruch mit den Versuchen von Norris und Kingmann (Amer. chem. Journ., 26, p. 318), welche die Existenz keines Isomorphismus zwischen Rubidiumsauertellurat $(RbHTeO_4 + {}^1/_2H_2O)$ und Rubidiumsauerseleniat $(RbHSeO_4 + {}^1/_2H_2O)$ beweisen, findet der Verf., dass man unter veränderten Umständen von Temperatur und Konzentration, Kristalle aus wässerigen Lösungen der beiden Verbindungen bekommen kann, welche 42—53 Mol. % von $RbHSeO_4$ enthalten. Der Verf. setzt die Versuche über diesen wichtigsten Fall von Isomorphismus zwischen Tellur und Selen fort.

Padua, Inst f. allg. Chem. d. Univ.

Autoreferat (übersetzt von M. G. Levi).

1308. Pellini, G. und **Vio, G.** — „*Contributo allo studio dell' isomorfismo fra selenio e tellurio.*" (Beitrag zum Studium des Isomorphismus zwischen Selen und Tellur.) Atti R. Acc. Lincei 15, II. Sem., p. 46—53, 1906.

Die Verff. untersuchen die Erstarrungskurve der Gemenge von metallischem Tellur und Selen. Der Schmelzpunkt des metallischen Selens liegt bei 219°, derjenige des Tellurs bei 450°. Die Erstarrungspunkte aller Gemenge liegen zwischen den Erstarrungspunkten der Komponenten; infolgedessen bilden die geschmolzenen Gemenge von Selen und Tellur beim Erstarren eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen des hexagonalen Systems.

Padua, Inst. f. allg. Chem. d. Univ.

Autoreferat (übersetzt von M. G. Levi).

1309. Euler, H. — „*Zur Kenntnis der Pseudosäuren.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 1607—1615, 1906.

Zusammenhängend sagt der Verf.: Die Hantzschen Pseudosäuren zerfallen in zwei verschiedene Klassen. Die erste umfasst die Wasserstoff-

verbindungen mit abnormaler Hydrolyse. Diese lässt sich aber durch die Annahme von Pseudosäuren nicht erklären. Einige der Pseudosäuren sind bereits als amphotere Elektrolyte erkannt. Bei anderen ist das Tatsachenmaterial zu ergänzen.

Bei der zweiten Klasse ist abnorme Hydrolyse nicht nachgewiesen. Für diese kann von Hantzsch nur die Existenz zweier tautomerer Formen behauptet werden.

Jedoch kommt den eingangs erwähnten Merkmalen nicht der Charakter entscheidender Kriterien zu. R. Kremann.

1310. Hantzsch, A. — *„Über Herrn Eulers Arbeit ‚Zur Kenntnis der Pseudosäuren'."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2098—2112, 1906.

Replik gegen H. Euler. R. Kremann.

1311. Euler, H. — *„Über Pseudosäuren. Antwort auf Hrn. Hantzschs Kritik."* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2265—2269, 1906.

Eine Replik auf die Ausführungen von Hantzsch (cf. vorstehendes Referat). R. Kremann.

Varia.

1312. Luther, R. — *„Aus der Praxis des physikalisch-chemischen Unterrichts."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 97—99, 1906.

1. Die von den einzelnen Autoren für die thermodynamischen Grössen der Energie, Wärme und Arbeit benutzten Vorzeichen werden in einer kleinen Tabelle übersichtlich zusammengestellt.
2. Es wird eine instruktive Ableitung der $PV = RT$-Formel in Anlehnung an den Van't Hoff-Donnanschen Gedankengang gegeben.
3. Die Ableitung der Reaktionsisotherme setzt in vielen Fällen das freie Verfügungsrecht über die betreffende chemische Reaktionsgeschwindigkeit voraus, welch letztere durch passende Katalysatoren, wenigstens prinzipiell, nach Belieben modifiziert werden kann.
4. Der Verf. schlägt für Grössen y, die sich mit x gleichsinnig, bzw. ungleichsinnig ändern, den Ausdruck Symbasie und symbat, bzw. Antibasie und antibat vor. E. Abel.

1313. Mercanton, P. L. — *„Über Explosionsgefahr bei Radium und die Undurchdringlichkeit des erhitzten Glases für die Radiumemanation."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 372—373, 1906.

Frau Curie und Herr Precht haben je einen Fall mitgeteilt, in welchem eine während einer längeren Zeit verschlossene Radium enthaltende Glasröhre ohne augenscheinlichen Grund in Splitter zersprang. Sie schreiben die beobachtete Explosion dem Drucke eines in der Röhre entstandenen Gases zu, der nach Herrn Precht bis 20 Atmosphären betragen sollte. Um einen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, hat der Verf. ein Glasröhrchen, in dem ein Radiumpräparat während 38 Monaten eingeschlossen war, im Vakuum durch Erhitzen der Glaswand geöffnet und im Gegensatz zu der obigen Ansicht keinen Über-, sondern sogar Unterdruck unter den der Atmosphäre konstatiert. Es fand sich gleichzeitig, dass durch weich erhitztes Glas keine Radiumemanation zu diffundieren vermag. Eine Erklärung der obigen Explosionserscheinungen steht darnach aus.

A. Becker.

1314. Rubens, H. — *„Apparat zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents.“* Phys. ZS., Bd. 7, p. 272—276, 1906.

Ein 60 cm langes, 4,5 cm weites, mit Maschinenöl gefülltes und mit Gummischeiben verschlossenes Messingrohr enthält im Innern ein zylinderförmiges, etwa 4 kg schweres Bleigewicht, welches mit geringem seitlichem Spielraum nahezu die ganze Hälfte des Rohrs ausfüllt. Wird das Rohr zunächst vertikal gestellt und dann um eine zu seiner Längsrichtung vertikale Achse um 180 ° gedreht, so wird das Bleigewicht infolge der grossen Reibung bis zum höchsten Punkt emporgehoben, es bewegt sich aber dann mit kleiner Geschwindigkeit im Öl abwärts und erzeugt durch seine Arbeitsleistung eine Wärmemenge, die sich aus der mit Hilfe mehrerer Thermometer ermittelten Temperaturerhöhung des Öls und den vorher bestimmten Wasserwerten der Apparatteile berechnen lässt. Da ausserdem die Grösse der geleisteten Arbeit sich sehr genau angeben lässt, so kann das mechanische Wärmeäquivalent mit einer Genauigkeit von mindestens 1 % gefunden werden. Dabei ist allerdings erforderlich, dass der Wärmeverlust während der Versuchsdauer möglichst reduziert und auch dann noch exakt berücksichtigt wird. Das erstere geschieht durch Umgeben des Kalorimeterrohrs mit einem Luftmantel, das letztere durch Temperaturmessung im Luftmantel und ausserhalb desselben. Die durch 450 maliges Fallen des Gewichts erzielte Temperaturerhöhung beträgt bei dem beschriebenen Apparat 2,375 °. A. Becker.

1315. Mond, R. L. and **Wilderman, M.** — *„A New Improved Type of Chronograph.“* Phil. Mag. (6), 11, p. 393—402, 1906.

The ordinary clock-driven revolving drum chronograph is useless if small intervals of time, e. g. 0,1 second, are to be measured, owing to the irregular speed of the large drum. This improved chronograph, which is fully described and illustrated in the paper, is worked out on the following principles:

1. Instead of the heavy drum, thick screw, and one or two carriages with writing pens being moved, these remain stationary and only the light spindle with writing pen moves: thus the load upon the clock, arising from the work transmitted by the clock, is diminished.
2. The friction of the different parts in motion is reduced to that of the moving spindle only, and this is further reduced by the use of friction wheels or ball bearings.
3. The reactions of inertia are avoided, as far as possible, by a perfect balance of the spindle.

The adaptability of the instrument to various scientific and technical purposes is demonstrated in reference to the anemometer and the speed indicator.

Full details and figures of the various parts of the chronograph are given. W. W. Taylor.

1316. Chattock, A. P. — *„On a Non-leaking Glass Tap.“* Phil. Mag. (6), 11, p. 378—380, 1906.

The tap is a modification of Milner's tap with hollow plug containing mercury (Phil. Mag., July 1903, p. 78). It is clamied for it that it is simpler in construction, and also prevents the passage of gas in either direction. W. W. Taylor.

'k.-chem. Centralblatt

1. November 1906. No. 21.

Physik.

— *„Beiträge zur Kenntnis der Radio-* ik. ZS., Bd. 7, p. 445—452, 1906.

...ungen der Radioaktivität der von einigen ...ssam Sedimente haben die Verff. gefunden, dass ...m noch einen anderen radioaktiven Stoff enthalten ... Gegenwart sich durch eine mit der Zeit langsam abfallende ...induzierten Aktivität verriet. Auf chemischem Wege gelang es ...nem Radiobarium aus den Sedimenten ein Präparat abzuscheiden, ...in bezug auf sein radioaktives Verhalten qualitativ mit dem der Thorverbindungen übereinstimmte, quantitativ dieselben aber an Strahlungsvermögen weit übertraf.

Als dann die Untersuchungen von Hahn die Kenntnis eines dem Thor in allen seinen radioaktiven Eigenschaften sehr ähnlichen neuen Stoffes, des Radiothoriums, erbrachten, lag es nahe zu vermuten, dass dieser Stoff ebenfalls in jenen Quellsedimenten enthalten sei und dass die beobachteten Wirkungen vielleicht seiner Gegenwart zuzuschreiben seien. Es war daher zunächst zu versuchen, diesen Stoff auf chemischem Wege zu isolieren und womöglich seine Beziehung zum Thorium festzustellen. Die Verf. haben sich dieser Aufgabe seit einiger Zeit gewidmet, worüber sie in gegenwärtiger Abhandlung berichten.

Es bestand die Absicht, durch gewisse chemische Bearbeitung grösserer Mengen von merklich radioaktiven Quellsedimenten eine Trennung der Radiumverbindungen von den übrigen radioaktiven Stoffen vorzunehmen und die Aktivität der letzteren durch weitere chemische Behandlung so weit anzureichern, dass das Studium der Eigenschaften des neuen Produkts erfolgreich in Angriff zu nehmen war. Von Zeit zu Zeit wurde deshalb die Aktivität der einzelnen Zwischensubstanzen im Zerstreuungsapparat gemessen und verglichen mit derjenigen eines Gramms chemisch reinen Thoriumhydroxyds, die als Vergleichsaktivität gewählt war. Die zum Teil sehr mühsamen, hier einzeln mitgeteilten Methoden, führten bei Sedimenten aus Bad Nauheim zu keinem befriedigenden Resultat. Die Bearbeitung der Sedimente aus Bad Kreuznach dagegen führte zu einer kleinen Menge eines Präparats, das etwa 52 mal so aktiv war als die gleiche Gewichtsmenge Thorhydroxyds und im übrigen mit dem Thorium in seinen radioaktiven Eigenschaften völlig übereinstimmte. Es fand sich, dass für dieses Präparat und für Thor die Abklingungskonstanten der Emanation sowie der durch sie induzierten Aktivität dieselben sind und dass auch die X-Körper, die aus beiden gebildet werden, in gleicher Weise abklingen.

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Hahn ist also anzunehmen, dass das neue Präparat Radiothorium ist, und weitere Versuche, welche aus dem Thorium durch chemische Mittel neue viel aktivere Stoffe herzustellen gestatten, machen es wahrscheinlich, dass das Thor seine Aktivität ausschliesslich einem Gehalt an Radiothor verdankt. Von chemischen Beziehungen der beiden Körper zueinander lässt sich nichts Bestimmtes aussagen.

A. Becker.

1318. Dadourian, H. M. — „*Die Radioaktivität von Thorium.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 453—456, 1906.

Der Verf. sucht die quantitative Beziehung zwischen der Thoriumaktivität verschiedener Mineralien und Salze und ihrem Thorgehalt zu bestimmen. Die Mineralien Thorit und Thorianit und verschiedene Proben des Salzes Thornitrat werden aufgelöst und die erhaltene Lösung jeweils in genau derselben Menge in eine flache Glasschale gegossen und in einem verschliessbaren Gefäss in der Nähe einer Kupferplatte aufgestellt. Diese wird 19 Stunden lang auf — 400 Volt gehalten, wodurch sie unter der Einwirkung der aus den Lösungen sich entwickelnden Emanation einen gewissen Betrag induzierter Aktivität annimmt, deren Grösse in einem Zerstreuungsapparat gemessen wird. Da sich zeigen lässt, dass bei Lösungen beliebiger Konzentration die auf diese Weise erhaltene induzierte Aktivität der Konzentration und der aus ihr sich bildenden Emanationsmenge proportional ist, so ergibt die Messung relativ die Aktivität der betreffenden Substanz. Um einen eventuellen Einfluss spurenweise in den Präparaten vorhandenen Radiums und Aktiniums auszuschalten, werden die Zerstreuungswerte erst 4—5 Stunden nach Entfernen der Kupferplatte aus dem Emanationsgefäss ermittelt. Da die induzierte Aktivität von Radium und Aktinium bekanntlich in etwa einer halben Stunde auf ihren Halbwert fällt, so kann eine merkliche Störung nach jener Zeit nicht mehr erfolgen.

Die gleichzeitigen Bestimmungen des Gehalts an Thoroxyd der untersuchten Stoffe, sei es durch Rechnung oder durch Analyse, führen zu dem Resultat, dass die Aktivität der beiden Mineralien und zweier aus solchen Mineralien hergestellter Nitrate dem Thorgehalt genau proportional ist, dass bei drei anderen Nitraten ebenfalls Proportionalität besteht, aber mit einer völlig anderen Proportionalitätskonstanten. Verf. sucht diese Erscheinung, etwas gezwungen, wie Ref. glaubt, zu erklären durch die Annahme, dass in einigen Fällen radioaktives Gleichgewicht zwischen den einzelnen Umwandlungsprodukten des Thoriums bestehe, in den anderen Fällen nicht.

A. Becker.

1319. Hahn, O. — „*Über einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiothoriums. I.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 412—419, 1906.

Das der Untersuchung unterworfene Radiothorium ist vom Verf. aus dem Ceylonmineral Thorianit dargestellt worden. Es besitzt in hohem Grade alle radioaktiven Eigenschaften des Thoriums und ist jedenfalls als ein langsames Umwandlungsprodukt des letzteren anzusehen. Es wurde festgestellt, dass es in bestimmter Zeit etwa 150 000 mal soviel Emanation abgibt als eine gleiche Menge Thorium und dass seine γ-Strahlung ebenfalls etwa 130 000 mal diejenige des Thors überwiegt. Eine zeitliche Abnahme seiner Wirksamkeit scheint, wenigstens für den Fall, dass das Präparat luftdicht eingeschlossen ist, nicht zu bestehen.

Die gegenwärtige Arbeit beschäftigt sich zunächst mit dem Durchdringungsvermögen der α-Strahlen des auf einem Kupferdraht gesammelten aktiven Beschlags des Radiothoriums in Luft. Der induzierte Kupferdraht wird auf einem verstellbaren Tischchen in variablen Abstand von einem Zinksulfidschirm gebracht, wobei sich zeigt, dass der maximale Abstand, bei dem das Szintillieren des Schirms noch eben zu sehen ist, 8,3 cm beträgt. Falls die α-Strahlen als ein einheitliches Produkt anzusehen wären, würde dieser Wert des Durchdringungsvermögen derselben eindeutig angeben. Auch wenn das Strahlenbündel aus einer Anzahl verschiedener Strahlen bestände, wäre damit das Durchdringungsvermögen

der schnellsten derselben festgelegt. Wie weit aber der eine oder andere Fall tatsächlich besteht, gestattet nur die schon von Bragg und Kleemann am Radium angewandte quantitative, elektrometrische Methode zu beurteilen.

Diese Methode, welche die von den α-Strahlen in verschiedenen Abständen von der Strahlenquelle hervorgerufene Leitfähigkeit der Luft zwischen zwei Kondensatorplatten misst, ergibt, dass die Ionisation der α-Strahlen bei einer Entfernung von 8,6 cm beginnt. Unterhalb 8,6 cm nimmt die Leitfähigkeit im Kondensator sehr schnell zu, erreicht bei 6,8 cm Abstand von der Strahlenquelle ein Maximum, nimmt dann bis 5,0 cm rasch ab, steigt von hier aus wieder beträchtlich und geht bei 4,4 cm durch ein zweites Maximum, um dann wieder langsam schwächer zu werden. Dieser Verlauf deutet an, dass zwei verschiedene α-Strahlensorten vorliegen, die zwei verschiedenen Produkten zuzuschreiben sind und es ist die Aufgabe, diese beiden Produkte aufzufinden.

Der Verf. kann zunächst zeigen, dass keine Verunreinigung des Radiothoriums durch Aktinium oder Radium vorliegt. Die Abscheidung der aktiven Substanz auf einer Nickelplatte nach den Angaben von F. v. Lerch lehrt ausserdem, dass beide Strahlenprodukte das Thorium B begleiten. Eine Trennung der beiden war bis jetzt nicht möglich. Man hat wohl anzunehmen, dass das eine der beiden Strahlenprodukte das Thorium B, das andere aber ein neues Produkt, das Thorium C ist, und nach Analogie mit dem Radium ist es wahrscheinlich, dass die α-Partikel mit der grössten Durchdringbarkeit vom letzteren ausgeschleudert werden.

Es werden noch einige Angaben gemacht über Versuche, die α-Strahlen elektrisch und magnetisch abzulenken, die aber noch nicht abgeschlossen sind. A. Becker.

1320. Gehlhoff, G. — „*Über die Radioaktivität und Emanation einiger Quellensedimente.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 590—593, 1906.

Es wird mit Hilfe des Elster-Geitelschen Zerstreuungsapparats die Aktivität einer grösseren Zahl verschiedener Quellsedimente untersucht und aus der Abklingung der auf einem Bleidraht gesammelten Emanation der einzelnen Sedimente auf die Natur der darin enthaltenen radioaktiven Substanz geschlossen. Von den benutzten Proben zeigten die stärkste Aktivität die Sedimente der Solequellen I und II von Kreuznach; die anderen Sedimente erreichten durchweg kaum den zehnten Teil jener Grösse. Die Abklingungskurven der verschiedenen Emanationen stimmen in den meisten Fällen mit derjenigen des Radiums nahe überein. Die Kurve der Kreuznacher und Salzschlirfer Sedimente weichen von derjenigen des Radiums in ganz ähnlicher Weise ab, wie es Elster und Geitel für den Kurbrunnen zu Nauheim gefunden haben. A. Becker.

1321. Hauser, A. — „*Die Radioaktivität des Teptitz-Schönauer Thermalwassers.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 593—594, 1906.

Der Verf. hat fortlaufende, über den Zeitraum eines vollen Jahres sich erstreckende Messungen der Radioaktivität des Thermalwassers der Urquelle zu Teplitz-Schönau durchgeführt und gefunden, dass während der ganzen Zeit nur geringe Schwankungen der beobachteten Grösse auftreten, die aber durch Schwankungen weder der Temperatur noch des Barometerstands erklärbar sind. Die auf 1 Liter Wasser berechnete Zerstreuung in 15 Minuten betrug im Durchschnitt 110 Volt. A. Becker.

1322. Levin, M. — „*Über die Absorption der α-Strahlen des Poloniums.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 519—521, 1906.

Der Verf. misst die Leitfähigkeit der Luft in verschiedenem Abstand von einem mit Polonium überzogenen Wismutstab nach der in letzter Zeit vielfach benutzten Methode von Bragg und Kleemann. Er findet, dass das maximale Durchdringungsvermögen der von dem Präparat ausgesandten α-Strahlen 3,86 cm beträgt, dass bei kleinerer Entfernung die Ionisation sehr stark bis zu einem scharfen Maximum bei etwa 2,5 cm ansteigt und bei grösserer Nähe rasch wieder abfällt. Dieser einheitliche Verlauf deutet an, dass Polonium nur α-Strahlen einer Art aussendet und somit selbst ein einheitlicher Körper ist. A. Becker.

1323. Pentscheff, P. B. — „*Über den Spannungsabfall in der positiven Schicht in Wasserstoff.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 463, 1906.

Der Verf. untersucht die Abhängigkeit des Spannungsabfalls in der positiven Schicht in Wasserstoff von Stromstärke und Gasdruck. In die negative Glimmschicht vor der Kathode taucht eine Platinsonde, und die scheibenförmige Anode lässt sich in der Rohrachse derart verschieben, dass einmal n_1, das andere Mal n_2 positive Schichten zwischen ihr und der negativen Glimmschicht liegen. Sind die Spannungsdifferenzen zwischen Anode und Sonde in den beiden Fällen V_1 und V_2, so ergibt sich die auf eine einzige Schicht entfallende Spannungsdifferenz aus $\frac{V_1 - V_2}{n_1 - n_2}$.

In völlig reinem Wasserstoff nimmt der Spannungsabfall in der Schicht mit wachsender Stromstärke etwas zu und sinkt mit abnehmendem Gasdruck. Als grösster Wert wurde 55, als kleinster 20 Volt gefunden. In unreinem Wasserstoff, bei Gegenwart von Quecksilberdampf und anderen aus der Röhre kommenden Gasen, nimmt der Spannungsabfall in der positiven Schicht mit wachsender Stromstärke zumeist ab und variiert zwischen 13 und 45 Volt. A. Becker.

1324. Elster, J. und **Geitel,** H. — „*Luftelektrische Beobachtungen auf Mallorca während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 496—498, 1906.

Luftelektrische Beobachtungen an der Erdoberfläche bei Gelegenheit einer totalen Sonnenfinsternis sind insofern von gewissem Interesse, als sie Aussicht gewähren könnten, unmittelbare Wirkungen oder auf noch unbekannten Strahlungen beruhende Einflüsse der Sonne auf den elektrischen Zustand der Atmosphäre aufzufinden. Die Verff. haben deshalb neben anderen Beobachtern das atmosphärische Potentialgefälle mittelst ihres Quadrantelektrometers mit photographischer Registrierung, die Elektrizitätszerstreuung mit ihrem Zerstreuungsapparat, die Ionenmenge in der Volumeneinheit der Luft zugleich mit der Ionenbeweglichkeit mit Hilfe des Ebertschen Ionenzählers in Verbindung mit dem Macheschen Vorschaltkondensator vor und während der genannten Sonnenfinsternis auf Mallorca ermittelt. Ihre Messungen sind leider durch ungünstige Witterung stark beeinflusst, so dass es nicht möglich erscheint, sichere Anhaltspunkte für einen Einfluss der Verfinsterung auf die Beobachtungen zu gewinnen, wenn auch ein Zusammenhang des Verlaufs von Potentialgefälle und Zerstreuung mit der Verfinsterung nicht bezweifelt werden kann. Unverkennbar ist ein Einfluss der Verdunkelung auf die Beweglichkeit der Ionen, die eine sehr starke Verminderung erfährt, wohl infolge einer Anlagerung von

Wassertröpfchen, die sich durch die bei der Verfinsterung eintretende Abkühlung der Atmosphäre haben bilden können. A. Becker.

1325. Simpson, G. C. — *„Ist der Staub in der Atmosphäre geladen?“* Physik. ZS., Bd. 7. p. 521—522. 1906.

Diese für das Studium der atmosphärischen Elektrizität wichtige Frage sucht Verf. in der Weise zu lösen, dass er in dem an Staub und Kohlenteilchen reichen Manchester zwei Metallplatten in kleinem Abstand voneinander vertikal aufstellt und auf entgegengesetzte hohe Spannung während längerer Zeit läd. Die durch den Zwischenraum zwischen den Platten fallenden Staubteilchen müssen dann, falls sie geladen sind, an der einen oder anderen Platte sich absetzen. Nach 30stündiger Exposition wurde ein dicker Staubniederschlag auf den Platten gefunden. Es war aber nicht möglich, auch nur den geringsten Unterschied in der Menge des Staubes auf jeder Platte zu entdecken, ob die Exposition im Freien oder im Zimmer stattgefunden hatte. Es scheint darnach, dass der Staub in der Luft nicht geladen ist, oder dass er wenigstens nicht stärker mit einer Elektrizität geladen ist, als mit der anderen. A. Becker.

1326. Wundt, W. — *„Über die Bestimmung der Sonnentemperatur.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 384—387, 1906.

Wird die Sonne als schwarzer Körper angesehen, was bei ihrer hohen Temperatur wohl nahe zutrifft, so kann ihre Temperatur durch Messung der sogenannten Solarkonstanten aus den Gesetzen der schwarzen Strahlung ermittelt werden. Verf. tut dies, indem er sich zunächst auf die von Langley zu 2,2 gefundene Solarkonstante stützt, welche Grösse besagt, dass die an der Grenze der Erdatmosphäre auf 1 cm^2 in der Minute gelangende Sonnenstrahlung einer Energie von 2,2 g cal. entspricht. Daraus würde sich die Sonnentemperatur zu 6040 ° abs. ergeben. Eine Variation der Solarkonstanten von 2,0 bis 3,6 bringt nun nur eine Temperaturverschiedenheit von 5900 ° bis 6800 ° mit sich. Da aber Werte der Konstanten unter 2,1 ausgeschlossen und solche über 3,6 ganz unwahrscheinlich sind, so darf die wahre Sonnentemperatur jedenfalls zwischen 6000 ° und 6800 ° abs. angenommen werden. A. Becker.

1327. Wertheim-Salomonson, J. K. A. — *„Die Messung von schwachen Wechselströmen.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 463—465, 1906.

Die von Klemencic angegebene Methode zur Messung schwacher Wechselströme bedient sich zweier dünner Drähte aus Eisen und Konstantan, die einmal umeinander geschlungen sind. Wird der zu messende Wechselstrom durch den Konstantandraht zum Eisendraht geführt, so erwärmt sich die Kontaktstelle. Dabei entwickelt sich eine thermoelektrische Spannung, die mittelst angeschalteten empfindlichen Galvanometers gemessen wird. Da die Kontaktstelle bei dieser Anordnung etwas unsicher ist und da es oft eintritt, dass ein Teil des Wechselstroms direkt durch das Galvanometer läuft, so hat Verf. eine Änderung der Anordnung vorgenommen, indem er mehrere zusammengelötete Thermoelemente in der Weise miteinander kombiniert, dass eine Art Wheatstonescher Brückenschaltung eintritt, wobei das Galvanometer im Brückenzweig liegt und die Widerstände der übrigen Zweige derart abgeglichen sind, dass der Brückenzweig stromlos bleibt bei Elimination der auftretenden thermoelektrischen Kräfte. Dann sind die Ausschläge des Galvanometers der E. M. K. des Thermostroms

proportional. Verf. gibt an, dass bei seinem Instrument ein Wechselstrom von 1 Milliampère eine Spannung von 7,5 Mikrovolt erregt. Die neuerdings von Voege mitgeteilte Modifikation der Klemencicschen Anordnung dürfte der gegenüber hier beschriebenen das gleiche Ziel auf einfachere Weise erreichen. A. Becker.

1328. Cohnstaedt, E. — *„Über die Empfindlichkeit des Quadrantelektrometers."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 380, 1906.

Es werden hier einige vorläufige Angaben gemacht über den eventuellen Ursprung der beim Quadrantelektrometer auftretenden, von der Form der Quadranten und der Nadel abhängigen elektrischen Direktionskraft, die sich über die Direktionskraft der Aufhängung überlagert und die Empfindlichkeit des Instruments vermindert. A. Becker.

Stöchiometrie.

1329. Gray, R. W. — *„A Possible Source of Error in Stas' Nitrogen Ratios."* Trans. Chem. Soc., 89, p. 1173—1182, 1906.

To the suggestion of the International Committee on Atomic Weights in their Report for 1906, that harmony between the high and the low values for the atomic weight of nitrogen is likely to be brought about as the result of Guye's conclusions respecting the atomic weight of silver, the author puts forward an alternative explanation of Stas' high value, and upholds the value $N = 14{,}010$.

An examination of Stas' experiments leads to the conclusion that the source of error lies in the equivalent numbers connecting nitrogen with other elements.

Of the ratios considered, $Ag : NH_4Cl$ and $Ag : NH_4Br$ admit of an approximate correction, which brings the results into close agreement with those of Scott for the same ratios.

Stas' $Ag : AgNO_3$ numbers are not in accordance with the results of Marignac and Penny, and are therefore possibly incorrect, and the accuracy of the values obtained for $NaCl : NaNO_3$ and for $KCl : KNO_3$ is also suspected.

Stas' value is supported only by

1. The experiments of Penny (Phil. Trans. Roy. Soc., 129, 1, p. 32, 1839).
2. Richards and Archibald's value for $N_2O_5 : Cs_2O = 100 : 260{,}693$ from which, if $Cs = 132{,}879$, $N = 14{,}037$. This however is not in agreement with their result deduced from $N_2O_5 : K_2O$ by the same method, where if $K = 39{,}122$, $N = 14{,}017$ (cf. ZS. f. anorg. Chem., 34, p. 353, 1904).
3. Dean's value (Trans. Chem. Soc., 77, p. 117, 1900) from the ratio $AgCN : Ag$, viz. $N = 14{,}031$.

This evidence the author considers insufficient in the light of the agreement between the „physical" and „chemical" values obtained by a number of other workers, and of the results yielded by several indirect comparisons of the atomic weights of nitrogen and silver.

E. W. Lewis.

1330. Mills, J. E. — *„Molecular Attraction. V. An Application of the Theory to Ten Additional Substances."* Jour. Phys. Chem., Bd. X, p. 1—38, 1906.

In this paper, as in previous papers of this series, the endeavor has been to show that the attraction between the molecules of a liquid varies inversely as the square of their distance apart, and that consequently a law similar to the law of gravitation holds between the molecules of a liquid. The previously deduced equation,

$$\frac{L - E_1}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \text{Constant},$$

(L = heat of vaporization of a liquid; E_1 = energy necessary to overcome the external pressure during the vaporization; d and D are the densities of liquid and vapor respectively), was in this paper applied to ten additional substances.

Of these substances, the result given by the above equation is a constant for acetone, carbon disulphide, chloroform, and ammonia. Carbon dioxide, nitrous oxide, and sulphur dioxide, give probably as good agreement as the experimental data would permit. Methyl formate, ethyl formate and methyl acetate, give a satisfactory constant from 0° C. to within a few degrees of their critical temperature.

An equation given by Crompton (Proc. Chem. Soc., XVII, p. 233, 1901),

$$L = 2RT \log_\varepsilon \frac{d}{D},$$

was further examined and the conclusion hitherto reached was confirmed, viz: This relation gives results for the heat of vaporization uniformly too high at low vapor pressures, but at high vapor pressures, in the neighborhood of the critical temperature, the equation is accurate.

Some relations at the critical temperature, already pointed out, are examined further and the additional data gives, for the most part, satisfactory agreement. The author.

1331. Verschaffelt, J. E. — „*Beiträge zur Kenntnis der ψ-Fläche von Van der Waals. X. Über die Möglichkeit, die Eigenschaften von Gemischen aus denen der Komponenten vorauszusagen.*" K. Ak. v. Wet., Amsterdam, Jan. 1906, p. 686—695; Comm. Phys. Lab., Leiden, Suppl., No. 11.

In dieser Arbeit beabsichtigt der Verf. zu zeigen, dass man aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

kombiniert mit den quadratischen Beziehungen:

$$a_x = a_{11}(1 - x)^2 + 2\, a_{12}\, x\,(1 - x) + a_{22}\, x^2,$$
$$b_x = b_{11}(1 - x)^2 + 2\, b_{12}\, x\,(1 - x) + b_{22}\, x^2,$$

und den vereinfachenden Annahmen:

$$a_{12} = \sqrt{a_{11}\, a_{22}} \text{ und}$$
$$b_{12} = {}^1/_2\,(b_{11} + b_{22}),$$

die Eigenschaften der Gemenge ziemlich richtig ableiten kann.

In den wenigen Fällen, wo Data vorliegen, welche eine Prüfung der Formeln an dem Experiment möglich machen, ist die Übereinstimmung wenigstens qualitativ gut. Wo keine Wahrnehmungen vorliegen werden diese Formeln also vielleicht gestatten, die Eigenschaften der Gemenge annähernd vorauszusagen; und dieses würde nützlich sein bei der Wahl von reinen Substanzen, wenn man bei ihren Gemengen bestimmte Phänomene zu beobachten wünscht.

Verf. sucht alsdann die Bedingungen, an welchen die reinen Stoffe genügen müssen, damit die Gemenge gewisse Eigentümlichkeiten aufweisen, wie Dampfdruckmaximum oder -Minimum, Maximum oder Minimum der kritischen Temperatur usw. **Autoreferat.**

1332. **Verschaffelt**, J. E. — *„Nachtrag zu den Mitteilungen No. 81 (vom 28. Juni und 29. September 1902) und Suppl. No. 7 (vom 31. Okt. 1903).“* K. Ak. v. Wet., Amsterdam, Jan. 1906, p. 695—696; Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl. No. 12.

Berichtigung einer Ungenauigkeit in der früher (Comm. No. 81 und Suppl. No. 7) aufgestellten Formel für die freie Energie ψ eines Gemenges. **Autoreferat.**

1333. **Winkler**, L. W. — *„Gesetzmässigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 344—354, 1906.

Vor einiger Zeit hatte der Verf. gezeigt (ZS. f. physik. Chem., Bd. 9, p. 171, 1892), dass die Absorptionskoeffizienten der zweiatomigen Gase, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sauerstoff in Wasser sich mit Zunahme der Temperatur hauptsächlich darum ändern, weil die innere Reibung des Wassers mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Die diesbezügliche Gesetzmässigkeit kam durch die folgende Formel zum Ausdruck:

$$\frac{\beta - \beta_1}{\beta} = \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}.$$

Hier bedeuten μ und μ_1 die innere Reibung des Wassers, β und β_1 die Absorptionskoeffizienten bei zwei verschiedenen korrespondierenden Temperaturen, m das Molekulargewicht des Gases.

Der Verf. zeigt nun, dass für eine Reihe von Gasen, wie Äthan, Methan, Bromdampf, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Karbonylsulfid, Schwefelkohlenstoffdampf, Stickoxydul, Chloroformdampf, Äthylen, Propylen, Argon, mit Ausnahme von Helium, bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel, die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur der Änderung der inneren Reibung des Lösungsmittels proportional ist, also der Formel

$$\beta_0 - \beta_t = C \cdot (\mu_0 - \mu_t)$$

genügt. R. Kremann.

1334. **Christoff**, A. — *„Über die Abhängigkeit der Absorption von der Oberflächenspannung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 622—634. 1906.

Der Verf. untersuchte die Absorptionskoeffizienten von H_2, N_2, O_2, CH_4 und CO, in konzentrierter Schwefelsäure und in Wasser und fand, dass die Werte für beide Flüssigkeiten einander sehr nahe kommen.

Während die Kurve der Oberflächenspannung für Schwefelsäure-Wassermischungen ein Maximum zeigt, zeigen die Absorptionskurven der genannten Gase ein Minimum.

Auch für CO_2 hat die Absorptionskurve ein Minimum, nur ist hier die Erniedrigung der Absorption kleiner, als für die übrigen Gase, die ihrerseits fast gleiche Erniedrigungen zeigen.

Der Einfluss der Oberflächenspannung ist stärker bei konzen[illegible] Lösungen. Ordnet man die reinen Flüssigkeiten nach der Oberflächenspannung, so ordnen sich die Absorptionskoeffizi[illegible]

absteigender Reihe. Das Produkt aus der Oberflächenspannung und des Absorptionskoeffizienten ist für die verschiedensten Flüssigkeiten von gleicher Grössenordnung. R. Kremann.

1335. Plato, W. — *„Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. I. Erstarrung reiner Salze und ihre thermischen Begleiterscheinungen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 721 bis 737, 1906.

Verf. fasst seine Resultate folgendermassen zusammen:

Es wird zunächst die Abhängigkeit der Abkühlungskurven reiner Salze von den äusseren Bedingungen untersucht und dabei werden zwei Fälle unterschieden: die Abkühlung durch ganze und teilweise Wärmeentziehung und die Abkühlung durch langsame sukzessive Abnahme der Wärmezufuhr. Die letztere gestattet die Änderung der Kurve mit der Masse, Abkühlungsgeschwindigkeit und der thermischen Werte zahlenmässig zu verfolgen und daraus eine Methode zur Ermittelung dieser Werte aus den Abkühlungskurven aufzubauen. Zur Kontrolle der in dieser Weise gewonnenen Zahlen wurde eine direkte kalorimetrische Methode zur Ermittelung derselben ausgearbeitet und die mit ihr erzielten Resultate mit jenen übereinstimmend gefunden. A. Geiger.

1336. Hoffmann, Fr. und **Rothe**, R. — *„Über eine Zustandsänderung des flüssigen Schwefels.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 113—124, 1906.

Die Verff. beobachteten mit Hilfe eines Registriergalvanometers für thermochemische Zwecke von Siemens und Halske, dass geschmolzener Schwefel bei etwa 160 ° aus dem dünnflüssigen in einen zähflüssigen Zustand übergehe. Dieser Übergang ist unter Umständen ein plötzlicher und ist mit einer scharfen Änderung des Temperaturverlaufes verbunden, ja beim Abkühlen zerfällt die Schmelze ungefähr bei 160 ° in zwei durch einen Meniskus getrennte Teile. Die Verff. konnten jedoch beobachten, dass die Änderung des Temperaturverlaufes von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig ist, der Meniskus um so schwerer zu erhalten ist, je geringer der Temperaturfall ist. Als der Temperaturgang bis auf 0,1 ° in der Minute verlangsamt wurde, ergab sich, dass überraschende Resultate, dass weder ein Meniskus, noch auch eine Unregelmässigkeit im Gange des Galvanometerausschlages zu beobachten war.

Ein Umwandlungspunkt im gewöhnlichen Sinne liegt also nicht vor. Die Verff. erklären ihre Beobachtungen folgendermassen: Im flüssigen Schwefel herrscht ein Gleichgewicht zweier polymeren Modifikationen, das mit der Temperatur verschiebbar ist. Die eine Modifikation ist durch den dünnflüssigen, die andere durch den dickflüssigen Zustand charakterisiert. Erstere ist unterhalb 160 °, letztere oberhalb 160 ° im Überschuss vorhanden. Während im Gleichgewichtszustande beide Polymere unbeschränkt in einander löslich sind, kann, wenn die Trägheit der Umwandlungsreaktionen gegen den Temperaturgang merklich wird, ein metastabiler Zustand eintreten, bei welchem dann die gegenseitige Löslichkeit der Polymeren aufgehoben wird, so dass es zu einer Trennung in zwei Phasen, Meniskusbildung, kommt.

Im Gegensatz zur Ansicht von Smith (ZS. f. physik. Chem., Bd. 52, p. 602, 1905) existiert nach Verff. kein isothermer Umwandlungspunkt für die bei ca. 160 ° vor sich gehende Umwandlung der beiden Schwefelmodifikationen. R. Kremann.

1337. Trautz, M. und **Anschütz**, A. — „*Löslichkeitsbestimmungen an Erdalkalihalogenaten. I. Baryumhalogenate.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 236—242, 1906.

Die die Erdalkalihalogenate beim Auskristallisieren aus ihren wässerigen Lösungen Kristallolumineszenz zeigen zum Teil temporäre oder auch nebenbei permanente Triboluminiszenz und die Intensität dieser Eigenschaft in hohem Masse von der Übersättigung der betreffenden Lösung abhängig ist, untersucht Verf. die Löslichkeitskurven von Baryumchlorat, -Bromat und -Jodat nach bekannten Methoden. In allen Fällen lagen Monohydrate im untersuchten Konzentrationsintervall vor. Die Löslichkeitskurven zeigten keine besonderen Abnormitäten, die man zur Erklärung der Kristallolumineszenz beziehen könnte. Nur die beträchtliche Haltbarkeit der übersättigten Lösungen ist auffallend und schliesst sich den bisherigen Beobachtungen bei Kristalloluminiszenz an. R. Kremann.

1338. Böttger, W. — „*Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen. II. Die Löslichkeit von Silberchlorid, -bromid und -rhodanid bei 100°.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 83—94, 1906.

Die Bestimmung der Löslichkeit wurde wie schon früher durch Messung der Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung ausgeführt. Wegen der hohen Temperatur musste bei Herstellung der Lösung und Füllung des Gefässes besonders sorgfältig verfahren werden, da bei der geringen Konzentration der in Betracht kommenden gesättigten Lösungen jede Verunreinigung aus der Gefässwand schwer in die Wage fällt. Als Lösungs- und Leitfähigkeitsgefäss wurde eine von A. A. Noyes konstruierte, mit Platin gefütterte und mit Quarz isolierte Bombe benutzt.

Es zeigt sich bei Berechnung der angestellten Versuche, die wegen allmählicher Zersetzung des Salzes und dadurch bedingter steigender Löslichkeit erschwert werden, dass die Löslichkeit von AgCl bei 100° gar nicht unbedeutend ist, eine Tatsache, die die Warnung in sich schliesst, bei analytischen Chlorbestimmungen nicht zu lange mit heissem Wasser auszuwaschen. A. Geiger.

1339. Levin, M. — „*Beiträge zur Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.*" (Nach einer Göttinger Dissertation.) ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 513 bis 536, 1906.

Wie von Geffken eine Kritik der Zuverlässigkeit der bisherigen Arbeiten über Löslichkeitsbeeinflussung gegeben ist, sucht der Verf. eine Übersicht über die theoretische Behandlung des Problems zu geben.

Während die Löslichkeitsbeeinflussung von Nichtelektrolyten durch starke Elektrolyte durch gewisse Konstanten beherrscht zu sein scheint, Nichtelektrolyte sich gar nicht zu beeinflussen scheinen, ist für das von Nernst für die Wechselwirkung zwischen starken Elektrolyten aufgestellte Gesetz, das die Löslichkeit eines Elektrolyten nach Zusatz eines anderen mit gleichem Ion zu berechnen erlaubt, noch wenig Material erbracht worden. Verf. studiert die Einwirkung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten auf eine Lösung von Pikrinsäure und kommt zu dem Resultat, dass die Grösse des Effekts der Salze grösser ist als zwischen Elektrolyt und Nichtelektrolyt. Daher muss wohl den Ionen ein spezieller Einfluss zugeschrieben werden.

Die Theorie des Binnendrucks, die Wasseraddition und der Annahme der Bildung von Komplexionen gibt keine Erklärung der beobachteten

Phänomene, die im Gegensatz stehen zu dem von Nernst abgeleiteten Satz, dass die Löslichkeit eines Körpers durch Hinzufügung eines zweiten, nicht mit ihm reagierenden Körpers nicht geändert werde.

Auf Grund der Annahme, die nach einigen neueren Arbeiten bewiesen zu sein scheint, dass das Massenwirkungsgesetz auch für starke Elektrolyte gilt, dass nur die obere Grenze der Gültigkeit niedriger liegt, als für schwache und der mit Hilfe der vorliegenden Versuche bewiesenen These, dass ein Elektrolyt in Konzentrationen, in denen er die Löslichkeit anderer Stoffe herabsetzt, dem Massengesetz nicht mehr folgt, setzt der Verf. die obere Grenze der Gültigkeit dieses Gesetzes für starke Elektrolyte zu 0,05 n.

A. Geiger.

1340. Riedel, R. — „*Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussungen.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 243—253, 1906.

Die Versuche des Verf. ergaben, dass der Verteilungskoeffizient von Anilin zwischen Toluol und Wasser inkonstant ist. Die Ursache dürfte die sein, dass Anilin in Toluol neben einfachen auch Doppelmoleküle bildet, die miteinander im Gleichgewicht stehen.

Die verdrängende Wirkung, welche die untersuchten anorganischen Basen $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $SrOH_2$, K_1BO_2 ausüben, steigt mit der Stärke der Basen. Die Verdrängung des Anilins und die des Salzes verlaufen einander proportional.

R. Kremann.

1341. Pickard, R. H. and **Yates,** J. — „*Optically Active Reduced Naphthoic Acids. Part II. The Resolution of the Tetrahydronaphthoic Acids.*" Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 1101—1104, 1906.

An application to the cases of the tetrahydronaphthoic acids prepared by von Baeyer (Ann. d. Chem., Bd. 266, p. 198, 1891), of the method of resolution by means of l-menthylamine, already described (cf. Pickard and Neville, Trans. Chem. Soc., Bd. 87, p. 1766, 1905; Neville, Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 384, 1906; These Abstracts, Bd. III, No. 704, 904) and employed in the case of $\Delta^{2\,(or)\,3}$-dihydro-1-naphthoic acid. The rotatory powers of the tetrahydro-acids are shown in the following table, and compared with the values for the dihydro-acid, which are very much greater. The low molecular rotations of the tetrahydro-acids are doubtless due to the proximity of the double linking to the asymmetric carbon atom.

Molecular rotatory power of	l-1 : 2 : 3 : 4-Tetrahydro-1-naphthoic acid	l-1 : 2 : 3 : 4-Tetrahydro-2-naphthoic acid	$\Delta^{2\,(or)\,3}$-Dihydro-1-naphthoic acid
Acid in $CHCl_3$ . . .	— 28,1°	— 91,2°	+ 370,4°
Acid in C_6H_6	— 92,1°	— 87,9°	+ 309,5°
Sodium salt in H_2O	— 21,1°	— 90,5°	+ 374,5°

E. W. Lewis.

1342. Pickard, R. H. and **Littlebury,** W. O. — „*Studies on Optically Active Carbimides. IV. The Resolution of ac-Tetrahydro-2-naphthol by means of l-Menthylcarbimide.*" Trans. Chem. Soc., 89, p. 1254 to 1257, 1906.

The authors have applied the method described in a previous communication (Trans. Chem. Soc., 89, p. 467, 1906) for the resolution of

hydroxyl compounds containing asymmetric carbon atoms, to the case of ac-tetrahydro-2-naphthol.

The carbimide combines readily with the naphthol, and a mixture of a less soluble dl-carbamate with a more soluble ll-isomeride is produced.

The subsequent liberation of the active naphthol is accomplished with ease, the d-ac-tetrahydro-2-naphthol not being racemised by alcoholic alkalies.

This appears to be a general rule for optically active alcohols (cf. Frankland and Price, Trans. Chem. Soc., 71, p. 256, 1897) and is contrasted with the ease with which the 1 : 2 : 3 : 4-tetrahydro-2-naphthylamine undergoes racemisation (cf. Pope and Harvey, Trans. Chem. Soc., 79, p. 83, 1901).

In the following table the rotatory powers of the analogous 1:2:3:4-tetrahydro-2-naphthylamine, -naphthoic acid, and -naphthol respectively are compared.

Molecular Rotatory Power.

	Amine	Acid	Alcohol
Alone at 16°.	137°	—	—
In $CHCl_3$	—	91.2°	41.7°
In C_6H_6	—	87.9°	40.9°
Active ion in water . .	130°	90.5°	—

E. W. Lewis.

1343. Grossmann, H. und **Pötter,** H. — „*Über Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung. I. Die komplexen Molybdän- und Wolframmalate.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 577—604, 1906.

Im Anschluss an die Arbeit über die komplexen Molybdän- und Wolframtartrate (Ber., 38, p. 3874, 1905) wurde das Verhalten der analogen Malate, die nach den Untersuchungen von Gernez (Compt. rend., 109, p. 151; 110, p. 529, 1365; 111, p. 792) noch erheblich kompliziertere optische Verhältnisse zeigten, die bisher unerklärt waren, untersucht.

Die Erscheinungen lassen sich jetzt auf die Existenz folgender Verbindungen in Lösung zurückzuführen.

1. Molybdän und Wolframbimalate, $Mo(W)O_2 \cdot (C_4H_4O_5R)_2$, wie die Tartrate stark optisch aktive Komplexe, ebenfalls ziemlich unempfindlich gegen Konzentrations- und Temperaturänderungen, Auftreten eines Drehungsmaximums bei Molybdän und Wolframsalzen.
2. Molybdän und Wolframmalate, $C_4H_4O_5R \cdot Mo(W)O_2OR$. Die Drehung der Molybdänverbindung ist gegen Konzentrationsänderungen bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, während Temperaturerhöhung eine in allen Konzentrationen ziemlich gleichmässige beträchtliche Erniedrigung und bei der Wolframverbindung Konzentrationsverminderung und Temperaturerhöhung eine beträchtliche Drehungssteigerung hervorruft. Das chemische Verhalten spricht für eine Formulierung dieser Verbindungen, in der eine Anlagerung des Molybdänyl-, resp. Wolframylrestes an der Carboxylgruppe angenommen wird.
3. Äpfelsäure mit mehr als 1 Mol Na_2MoO_4, bzw. Na_2WO_4 bildet mehrere, teils rechts-, teils linksdrehende Komplexe, die sowohl gegen Konzentrations-, als auch Temperaturveränderungen sehr empfindlich sind. Die Molybdänverbindungen dieser Art sind bei grosser Verdünnung schliesslich in 1 : 1-Salz und unwirksames Na_2MoO_4 anscheinend vollkommen gespalten, während die Wolframkomplexe diese Tendenz ebenfalls, jedoch nicht ganz so deutlich erkennen lassen.

4. Das höchst wahrscheinliche Auftreten mehrerer lockerer Additionsverbindungen in entgegengesetztem Drehungsvermögen in konzentrierten Lösungen ruft die häufig beobachtete Erscheinung der Maxima und Minima der Drehung, sowie die mehrmals gefundene Umkehrung der Drehungsrichtung hervor.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität.

Autoreferat (H. Grossmann).

1344. Kauffmann, H. — *„Die magneto-optische Messung des Zustandes von Benzolderivaten."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 547—562, 1906.

Nach Verf. kommt jedem Benzolderivat ein bestimmter Zustand zu. Benzolderivaten, denen ein solcher Grenzzustand zukommt, dass eine Reihe von Eigenschaften für ihn maximale Werte aufweisen, schreibt Verf. der sogenannten Dewarschen Benzolformel zu. Für diesen sogenannten D-Zustand nennt der Verf. folgende kennzeichnende Merkmale:

1. Maximum der Reaktionsfähigkeit.
2. Maximum der Fähigkeit, durch Oxydation in ein Chinon oder Chinoid überzugehen.
3. Maximum des Vermögens, violett zu lumineszieren. Für den Dampf nachweisbar mit Hilfe von Teslaströmen.
4. Maximum der magneto-optischen Anomalie.

Ganz allgemein scheinen sich violett fluoreszierende Verbindungen im D-Zustande zu befinden, da sie hohe Werte der magneto-optischen Anomalie zeigen.

Führt man die Gruppen $CO_2C_2H_5$ oder $COCH_3$ in den Kern einer im D-Zustand befindlichen Substanz ein, wird dieser Zustand noch gesteigert. Äthylenbindung wirkt bei Styrolen in gleichem Sinne, bei Stilbenen im entgegengesetzten.

Die vom Verf. früher beobachtete Tatsache, dass Farbe und D-Zustand einander entgegenwirken, zeigt sich auch in den Werten der Anomalie. Bei den gefärbten Verbindungen weist sie niedrige Werte auf.

Je weiter der Benzolkern einer Verbindung vom D-Zustand entfernt ist, desto sicherer ist zu erwarten, dass Eintritt von Auxochromen den Kern dem D-Zustand zuführt. Dann jedoch, wenn die Verbindung schon stark im D-Zustand, wie etwa beim Stilben, ist, können die Auxochrome eine entgegengesetzte Wirkung verursachen.

Zum Schluss weist Verf. auf die Wichtigkeit der magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Benzolderivate hin, im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen magneto-optischer Anomalie und chemischen und physikalischen Eigenschaften. R. Kremann.

Chemische Mechanik.

1345. Smits, A. — *„Beitrag zur Kenntnis der P-x- und P-T-Linien für den Fall, dass zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissoziiert."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 513—531, 1906.

Der Verf. fasst seine Resultate wie folgt zusammen:

Aus dieser Abhandlung geht hervor, dass sich auf sehr einfache Weise zeigen lässt, dass hinsichtlich der Phasenlehre das Eigentümliche einer Verbindung erst dann hervortritt, wenn sie einigermassen in ihre Komponenten zerfällt.

Das Eigentümliche liegt darin, dass der Tripelpunkt sich zu einer Linie ausdehnt und dass die dissoziierende Verbindung also nicht einen Dreiphasenpunkt, sondern eine Dreiphasenlinie besitzt. Dabei zeigte sich, dass der Schmelzpunkt unter dem Dreiphasenpunkt nicht die höchste Dreiphasentemperatur ist, sondern dass er immer ein wenig unter der Maximumdreiphasentemperatur liegen wird.

Weiter ergab sich, dass für den Fall, dass die Dampfspannung der Verbindung unterhalb derjenigen der Komponenten liegt, sich eine Dreiphasenlinie mit einem Minimum und zwei Maxima realisieren lässt.

A. Geiger.

1346. Byk, A. — „*Zu den Ableitungen der Phasenregel.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 250—256, 1906.

Der Verf. stellt die Ableitung der Phasenregel von Nernst einerseits und Win anderseits gegenüber und kommt zu dem Resultat, dass sie beide ziemlich gleichwertig seien. Beiden liegt die Voraussetzung der Existenz einer Zustandsgleichung zugrunde, ohne dass doch bisher eine thermodynamische Begründung dafür vorhanden wäre. A. Geiger.

1347. Lowry, T. M. and **Magson**, E. H. — „*Studies of Dynamic Isomerism. Part V. Isomeric Sulphonic Derivatives of Camphor.*" Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 1042—1053, 1906.

The results obtained on extending the use of the „solubility" method (cf. abstract No. 1284) to the cases of twenty sulphonic derivatives of camphor are briefly summarised as follows:

The amide of bromocamphor-π-sulphonic acid, the potassium salts of α-bromocamphor- and α-chlorocamphor-β-sulphonic acids, the β-sulphonamides of bromocamphor and chlorocamphor, and the isomeric piperidides — i. e. the true piperidide and the piperidolactone,

$$C_5H_{10} \cdot N \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l} CHBr \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

and

$$\begin{array}{l} C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l} CHBr \\ | \\ C \cdot NC_5H_{10} \end{array}\right. \\ \; | \qquad\quad | \\ SO_2 \text{——} O \end{array}$$

— of bromocamphor-β-sulphonic acid, all show an increase of solubility, when alkali is added to their solutions, owing to stereoisomeric change. In the case of the amide of bromocamphor-π-sulphonic acid the increase is from 11,6 to 13,6, or in the ratio 0,853 : 1.

The fact that an acetyl derivative of this amide shows no such increase is taken as evidence of its enolic structure

$$NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l} CBr \\ \| \\ COAc \end{array}\right.$$

The potassium salts of α'-bromo- and α'-chlorocamphor-β-sulphonic acids are laevorotatory. E. W. Lewis.

1348. van't Hoff, J. H. — „*Untersuchung über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. XLVIII. Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrokalzit, Trikalziumpentaborat und die künstliche Darstellung von Pandermit.*" Sitzungsber. d. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, p. 566—574, 1906.

Es wurde gefunden, dass sich der Boronatrokalzit bei höheren Temperaturen nach der Gleichung

$$2\,NaCaB_5O_9 \cdot 8\,H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 5\,H_2O + CaB_6O_{11} \cdot 7\,H_2O + 4\,H_2O$$

spaltet, nach diesem Kalziumborat tritt aber ein noch stabileres, das Trikalziumpentaborat $Ca_3B_{10}O_{17} \cdot 9\,H_2O$ auf. Dilatometrisch konnte der Umwandlungspunkt zu 85° bestimmt werden. NaCl erniedrigt ihn auf etwa 70°. Boronatrokalzit fällt also bei 83° ganz weg.

Es werden Vorschriften für die Darstellung von Boronatrokalzit, und den beiden Kalziumboraten gegeben. Ferner werden die wahrscheinlichen Grenzen des Existenzgebietes des Boronatrokalzites angegeben. Pandermit wurde durch Kochen von Boronatrokalzit in einer an NaCl und KCl gesättigten Lösung erhalten. Die Analyse bestätigt die Formel

$$Ca_8B_{20}O_{38} \cdot 15\,H_2O.$$

D'Ans.

1349. Brunner, E. — „*Berichtigung meiner Notiz zum Thema ‚Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie'.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 635, 1906.

Der Verf. zieht seine Behauptung, die Gleichung $\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chem. Widerstand}}$ gelte nicht für wechselnde Konzentrationen, zurück.

A. Geiger.

1350. Bruni, G. und **Padoa,** M. — „*Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici.*" (Über die Bedingungen, unter welchen die Metallsulfide ausfallen und sich lösen.) Gazz. chim. ital., XXXVI, I, p. 476—480, 1906.

Vgl. Accad. dei Lincei Rend. (5), XIV, II, p. 525; Ref. No. 343, p. 171.

H. Grossmann.

1351. Scholtz, M. und **Abegg,** R. — „*Über das Gleichgewicht bei den Reaktionen $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$ und $BaCO_3 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2CO_3$.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 425 bis 428, 1906.

Die Untersuchungen der Verff. ergaben, dass sich $BaSO_4$ in Lösungen von K_2CrO_4, und umgekehrt $BaCrO_4$ in Lösungen von K_2SO_4 bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes lösen, und zwar verläuft die erstere Reaktion rascher als die zweite.

Aus dem Umstand, dass das Verhältnis der Ionen CrO_4'' und SO_4'' sich ändert, wenn das Verhältnis der angewandten Mengen K_2CrO_4 und K_2SO_4 wechselt, schliessen die Verf. auf das Vorhandensein von festen Lösungen von $BaCrO_4$ und $BaSO_4$.

Ein ganz ähnliches Gleichgewicht liegt vor bei der Reaktion:

$$K_2CO_3 + BaCrO_4 \rightleftarrows BaCO_1 + K_2CrO_4.$$

Auch hier fanden die Verff., dass $BaCrO_3$ und $BaCO_3$ feste Lösungen bilden, was deshalb von gewisser Bedeutung ist, weil die Vermutung nahe liegt, dass auch $BaCO_3$ und $BaSO_4$ feste Lösungen bilden dürften.

R. Kremann.

1352. Reinders, W. — „*Das chemische Gleichgewicht zwischen Silberamalgamen und einer Lösung von Silber- und Quecksilbernitrat.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 609—627, 1906.

Für den Fall des Gleichgewichtes zweier Metalle mit der Lösung ihrer Salze mit einem gemeinsamen Anion lässt sich je nachdem, ob sie Verbindungen miteinander bilden oder nicht, die Zahl der konstanten Lösungen, d. h. der Lösungen, die mit einem oder mehreren Metallen resp.

Verbindungen im Gleichgewicht sind und in denen sich weder das Verhältnis des Salzes zu Wasser, noch das Verhältnis der Salze zueinander ändern kann, mit Hilfe der Phasenlehre im voraus bestimmen. Aber auch die Lage der Kurven, die diejenigen Lösungen untereinander verbinden, die noch einen Freiheitsgrad besitzen, also zwischen den konstanten Punkten liegen, lässt sich mit Hilfe der Nernstschen Formel

$$\pi = \frac{RT}{nF} \log \frac{P}{p}$$

voraussagen. Denn nur die Metallphase ist stabil, welche die kleinste Potentialdifferenz mit der Lösung hat, so dass die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen sich berechnen lässt. Verf. diskutiert die Formel für den Fall, dass Verbindungen der beiden Metalle vorliegen und feste oder flüssige Lösungen eingehen.

Sodann prüft er die Richtigkeit der Theorie durch Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Ag und Hg und einer gemischten Lösung ihrer Nitrate bei allen Mischungsverhältnissen der Metalle. Es wurde nachgewiesen, dass drei Verbindungen der Metalle bestehen: Ag_3Hg_4, Ag_3Hg_2 und wahrscheinlich Ag_3Hg.

Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen der Art der Gleichgewichte und dem Potentialsprung Metall-Lösung im Sinne der Theorie gefunden. A. Geiger.

1353. Luther, R. und **Mac Dougall,** F. H. — *„Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 477 bis 484, 1906.

Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure

$$ClO_3' + 6\,H^\bullet + 5\,Cl' \rightarrow 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

verläuft nach Sand (ZS. f. physik. Chem., Bd. 50, p. 465, 1904) in folgenden Stufen:

1. $ClO_3' + 2\,H^\bullet + Cl' \rightarrow ClO' + 2\,HOCl$ langsam und
2. $ClO' + 2\,H^\bullet + Cl' \rightarrow Cl_2 + H_2O$ } momentan.
2a. $2\,HClO + 2\,H^\bullet + 2\,Cl' \rightarrow 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$ }

Demnach würde es sich also um Messung einer pentamolar verlaufenden Reaktion handeln, die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit bei 70⁰ wird demnach von Sand formuliert:

$$\frac{d\,(Cl_2)}{dt} = K \cdot (ClO_3') \cdot (H^\bullet)^2 \cdot (Cl')^2.$$

Die Verff. zeigen nun, dass diese Ansicht unhaltbar ist, da die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure (bei 75⁰) durch Chlor stark verzögert wird. Es ist, wie die Verff. fanden, die Reaktionsgeschwindigkeit ceteris paribus umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Chlorkonzentration. Dies spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit für das intermediäre Eintreten des Gleichgewichtes:

$$ClO_3' + 2\,H^\bullet + Cl' \rightleftarrows ClO_2 + {}^1/_2\,Cl + H_2O.$$

Die kinetische Gleichung des Reaktionsverlaufes ist wahrscheinlich:

$$\frac{d\,(Cl_2)}{dt} = K \cdot \frac{(ClO_3') \cdot (H^\bullet)^2 \cdot (Cl')^3}{\sqrt{Cl_2}}$$

R. Kremann.

1354. Kaufler, F. — *„Zur Kinetik der Folgereaktionen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 502—510, 1906.

Für den Fall, dass eine Substanz mit zwei reaktionsfähigen Gruppen reagiert, lässt sich der Reaktionsverlauf in zw[illegible] [illegible]gende Stufen

zerlegen, von denen jede als Einzelreaktion mit bestimmter Geschwindigkeitskonstante zu betrachten ist.

Die Kinetik derartiger Reaktionen ist durch Differentialgleichungen darstellbar, die in allgemeiner Form nicht integrierbar sind.

Der Verf. studierte die Verseifung von Naphthalindinitril. Da die Stufe der Bildung von Säureamid sehr schnell durchlaufen wird, handelt es sich um folgende zwei Reaktionen:

1. Verseifung zu Naphthalinnitrilkarbonsäure,
2. Verseifung zu Naphthalindikarbonsäure.

Der Verf. zeigt nun, dass es möglich ist, das Problem dann mathematisch zu behandeln, wenn das Alkali im Überschuss sich befindet, sodass die beiden Teilreaktionen jede für sich monomolekular verlaufen.

Bezüglich der Einzelheiten der Rechnung muss wegen der Ausdehnung derselben auf das Original verwiesen werden. Als allgemeines Resultat sei nur erwähnt, dass auch hier bei der Verseifung des Dizyannaphthalins, ebenso wie den übrigen bisher untersuchten stufenweise verlaufenden Reaktionen, die erste Reaktion wesentlich rascher verläuft als die zweite. R. Kremann.

1355. **Abel**, E. — *„Über einen besonders einfachen Fall von Stufenreaktionen.“* ZS. f. physik. Ch., Bd. 56, p. 558–564, 1906.

Die im allgemeinen recht komplizierten Gleichungen für den kinetischen Verlauf von Stufenreaktionen, die an der Hand der Gesamtabnahme, bzw. -zunahme der allen Partialreaktionen gemeinsamen Molekülgattung verfolgt werden, führen in dem speziellen Falle, dass sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Stufenreaktionen wie die Zahl der in den betreffenden Zwischenkörpern noch vorhandenen abspaltbaren („verseifbaren“) Gruppen verhalten, zu den einfachen Formeln für monomolekularen, bzw. bimolekularen Reaktionsverlauf, je nachdem nur der „verseifte“ oder auch der „verseifende“ Körper praktisch Konzentrationsänderungen unterliegt. Da unter der ersteren Voraussetzung auch der direkt-totale Reaktionsverlauf ohne Passierung von Zwischenstufen die gleiche Formel ergibt, so ist in diesem Falle die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante doppeldeutig und ein Entscheid zwischen den beiden Reaktionsmechanismen auf rein kinetischem Wege nicht möglich. Autoreferat.

1356 **Abel**, E. — *„Notiz zur Theorie der Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 681–682, 1906.

Der von Kremann (Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss., math.-nat. Kl., 115 [1906], 349) erhaltene bimolekulare Reaktionsverlauf bei Verseifung von Glykoldiazetat und Triazetin mit Kalilauge in homogener wässeriger Lösung ist im Sinne der vom Verf. entwickelten Gleichungen (vgl. vorstehendes Ref.) als Beispiel einer Stufenreaktion aufzufassen, bei der sich die Geschwindigkeiten der einzelnen Partialreaktionen verhalten wie 2 : 1 bei Glykoldiazetat, und wie 3 : 2 : 1 bei Triazetin. Auch die von R. Löwenherz seinerzeit ermittelte monomolekulare Geschwindigkeitskonstante für die Katalyse von Triazetin ist aus Analogiegründen zugunsten des partiellen Reaktionsmechanismus zu interpretieren. Es wird versucht, dieses überraschend einfache, ganzzahlige Geschwindigkeitsverhältnis molekulartheoretisch zu deuten. Autoreferat.

1357. Bredig, G. und **Lichty,** D. M. — „*Chemische Kinetik in konzentrierter Schwefelsäure. (Zerfall der Oxalsäure.)*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 12. p. 459—463, 1906.

Der Wassergehalt der konzentrierten Schwefelsäure übt auf die Geschwindigkeit des Zerfalles der Oxalsäure einen ausserordentlich verzögernden Einfluss aus. Da bei der Reaktion ($[COOH]_2 = CO_2 + CO + H_2O$) Wasser gebildet wird, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell mit fortschreitendem Reaktionsstadium. Das Zeitgesetz des Zerfalles nähert sich umsomehr der ersten Ordnung, je mehr Wasser der konzentrierten Schwefelsäure von vornherein zugesetzt war; von einem Wassergehalte von 0,6 % an verläuft die Reaktion nach monomolekularer Geschwindigkeitsgleichung. Wasserzusätze zu einer Säure mit gewichtsanalytisch ermittelten 100,08 % H_2SO_4 ergaben noch in Stufen von nur 0,01 %, sehr deutliche Unterschiede in den betreffenden Reaktionszeiten, wie in einer Anzahl von Kurvenzeichnungen augenfällig dargetan wird. Da die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit prozentisch sehr viel grösser ist als die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichem Wasserzusatz, so scheint die chemische Geschwindigkeitsmessung zur analytischen Festsetzung äusserst geringer Unterschiede im Wassergehalte reiner konzentrierter Schwefelsäure die derzeit empfindlichste Methode zu sein. So steigt beispielweise selbst bei 45° für gleichen, bestimmten Umsatz die Reaktionsdauer von 40 Minuten bei 0,1 % Wasser auf mehr als 20 Stunden bei 0,6 % Wasser. Bei höherem Wassergehalt erhält man messbare Geschwindigkeiten überhaupt nur durch beträchtliche Temperatursteigerung. Der Mechanismus der Reaktion ist noch nicht näher erforscht und soll weiterem Studium vorbehalten bleiben. Einige denkbare Möglichkeiten, die diesen verzögernden Einfluss des Wassergehaltes erklären könnten, werden erörtert. E. Abel.

1358. Goldschmidt, H. und **Sunde,** E. — „*Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre. (Zweite Mitteilung.)*“ ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 1—42, 1906.

Die Reaktion der Reduktion von m- und o-Nitrophenol, sowie von m-Nitrobenzaldehyd durch Zinnchlorür und Salzsäure ist hinsichtlich der Konzentration des Nitrokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung, die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Säurekonzentration proportional. Diese Proportionalität trifft bei o- und p-Nitrobenzolsulfosäure, sowie o-Nitrobenzaldehyd nicht zu, indem bei grösseren Salzsäurekonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit stärker zunimmt, als der einfachen Proportionalität entspricht.

o-Nitrobenzol reagiert nicht mit drei, sondern nur mit zwei Molekülen Zinnchlorür und liefert Anthranil als Reaktionsprodukt.

Bei o-Nitrobenzaldehyd und m-Nitrobenzolsulfosäure wirkt Chlornatrium oder Chlorbaryum in ganz gleicher Weise reaktionsbeschleunigend wie Salzsäure. Bei o-Nitranilin wirkt Kochsalzzusatz gleichfalls beschleunigend, allein nicht in gleichem Masse wie Salzsäure.

Durch die Versuche über den Einfluss der Metallchloride ist bewiesen, dass das Ion $SnCl_3'$ bei der Zinnchlorürreduktion als der reagierende Stoff anzusehen ist.

Durch Reduktion der Lösungen der Salze der drei Nitrobenzolsulfosäuren und der Nitrotoluolsulfosäure mit Zinkstaub und etwas Essigsäure lassen sich Lösungen der Salze der entsprechenden Hydroxylaminosulfosäuren erhalten. Diese können durch Oxydation mit Jod-Jodkaliumlösung

in die Salze der betreffenden Nitrosobenzol- resp. Nitrosotoluolsulfosäuren übergeführt werden.

Die so erhaltenen Nitrosoverbindungen werden durch Zinnchlorür und Salzsäure mit unendlich grosser Geschwindigkeit zu den entsprechenden Hydroxylaminoverbindungen reduziert.

Die Reduktion dieser Hydroxylaminoverbindungen zu Aminoverbindungen durch Zinnchlorür und HCl geht mit einer zwar grossen, aber doch messbaren Geschwindigkeit vor sich.

Die Reaktion ist hinsichtlich des Hydroxylaminokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung, Vergrösserung der Säurekonzentration vergrössert auch die Geschwindigkeit mit der Reaktion, doch besteht nicht in allen Fällen Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen. Auch bei dieser Reduktion wirken Metallchloride ebenso beschleunigend wie Salzsäure, teils ebenso stark, teils schwächer.

Wird bei Reduktion von Hydroxylaminoverbindungen Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure verwendet, ist die Reduktionsgeschwindigkeit viermal so gross.

Bei der Reduktion der Nitrokörper wird bei analoger Variation eine Steigerung der Geschwindigkeit um das achtfache verursacht. Auch hier wird die Reduktion durch die Ionen $SnBr_3'$ bewirkt.

Die Reduktion geht in saurer Lösung nach dem Haberschen Schema

$$RNO_2 \rightarrow RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2$$

vor sich.

R. Kremann.

1359. Hill, E. G. — *„The Hydrolysis of Ammonium Salts by Water.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 1273—1289, 1906.

Following up Veley's results on the hydrolysis of ammonium salts by water (cf. Trans. Chem. Soc., 87, p. 26, 1905; This Review, Bd. II, No. 995) the author attempted to measure the electrical conductivity of solutions of ammonium salts before and after being heated, and so estimate the loss of ammonia. He found however, that on account of the high ratio between the ionisation in the solution, and the amount of ammonia escaping, the variation in conductivity was inappreciable, and the method was abandoned.

Good results were, however, obtained by passing the ammonia evolved from heated solutions of ammonium salts into conductivity water, by means of a specially devised apparatus, and measuring the conductivity of the ammoniacal solutions thus obtained, and the author concludes from his results that:

1. The hydrolysis of ammonia salts with water is in accordance with the laws of mass action for salts of strong and weak acids.
2. This hydrolytic dissociation is inversely proportional to the „strength“ of the acid, that is, to the square of the conductivities of solutions of the acid, or their ionisation constants, in the case of univalent acids only.
3. In the case of bivalent acids, the relation between hydrolytic dissociation of salts and the two ionisation constants of the acids is complicated, and the hydrolysis cannot be used as a direct measure of either of the ionisation constants or the „strength“ of either of the acid hydrogen atoms in the acid.
4. Certain maximum values are determined for the degree of hydrolysis at 100 °.

The salts dealt with were the chloride, nitrate, chlorate, salicylate, formate, benzoate, acetate, monochloroacetate, sulphate, oxalate and succinate. E. W. Lewis.

1360. Winther, Chr. — *„Studien über katalytische Razemisierung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 465—511, 1906.

Nach einer geschichtlichen Einleitung werden die Versuchsanordnungen — mit einer neuen Anordnung zur Erhaltung konstanter Temperaturen bei polarimetrischen Arbeiten — und danach eine Reihe von vorläufigen Versuchen, welche die Auffindung von etwaigen speziellen Katalysatoren für den Razemisierungsprozess bezweckten, beschrieben; es gelang nicht, einen solchen Katalysator aufzufinden und die Hauptversuche sind daher — mit Mandelsäure und Weinsäure als optisch aktive Stoffe — mit Natrium resp. Kaliumhydroxyd als Katalysatoren (nach Meissner und Holleman) durchgeführt worden.

Es gelang dabei der Nachweis, dass die Razemisierung selbst in stark konzentrierten Lösungen tatsächlich als ein Prozess erster Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen überall weit stärker an als die Alkaliüberschüsse. Auch die Gesamtkonzentration ist von tiefgehendem Einfluss auf die Geschwindigkeit, wogegen die Konzentration des aktiven Stoffes von geringerer Bedeutung ist. Bei der Mandelsäure zeigt sich der merkwürdige Fall, dass die Razemisierungsgeschwindigkeit mit der Mandelsäurekonzentration nur bis zu einer gewissen Grenze sinkt, um dann wieder zu steigen.

Für den Fall der Weinsäure wurde eine relativ genaue Methode für die quantitative Bestimmung der drei isomeren Säuren ausgearbeitet. Mit ihrer Hilfe wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion

$$\text{d-Säure} + \text{r-Säure} \rightleftarrows \text{i-Säure}$$

berechnet, wobei es sich zeigte, dass auch dieser Prozess nach der ersten Ordnung verläuft. Als nachher einerseits reine Traubensäure, anderseits reine Mesoweinsäure unter denselben Bedingungen zur gegenseitigen Umwandlung gebracht wurden, konnten für die betreffenden Prozesse Konstanten berechnet werden, welche mit den für die obengenannte Reaktion gefundenen einigermassen übereinstimmten. Die Abweichungen sind wahrscheinlich durch die ausserhalb des Bereiches des einfachen Massenwirkungsgesetzes liegenden Konzentrationen der Versuchslösungen bedingt.

Das endliche Gleichgewicht liegt bei 35—41 $^0/_0$ Mesoweinsäure und wird nur sehr wenig von den Umständen beeinflusst.

Für die Darstellung der reinen Mesoweinsäure in grösseren Mengen wurde eine verbesserte Methode ausgearbeitet. (Schluss folgt.)

Kopenhagen, Chem. Univ.-Lab. Autoreferat.

Elektrochemie.

1361. Jackson, H. and Northall-Laurie, D. — *„The Behaviour of the Vapours of Methyl Alcohol and Acetaldehyde with Electrical Discharges of High Frequency.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 1190—1193, 1906. (cf. Collie, Trans. Chem. Soc., 79, p. 1063, 1901; 87, p. 1540, 1905; This Review, Bd. III, p. 285.)

By means of a special arrangement of apparatus high frequency discharges were passed for a very short time through the vapour of methyl alcohol and of acetaldehyde, and the products immediately withdrawn, freed from water and the original vapour, and analysed.

In the case of methyl alcohol the percentages by volume of the various products were as follows:

CO	H	CH_4	C_2H_2	C_2H_4
32.5	61.1	2.4	1.2	0.6

Acetaldehyde gave

CO	CH_4	C_2H_2	H_2
45.2	44.2	8.6	0.4

The authors conclude that the primary actions are represented by the following equations:

a) In the case of methyl alcohol:

$$CH_3 \cdot OH = CO + 2\,H_2.$$

b) In the case of acetaldehyde, two reactions occur simultaneously, about 80 per cent. of the vapour being converted into carbon monoxide and methane, and the remainder into acetylene and water:

1. $CH_3 \cdot CHO = CO + CH_4$
2. $CH_3 \cdot CHO = C_2H_2 + H_2O.$

E. W. Lewis.

1362. Abel, E. — „*Zur Theorie der elektromotorischen Kräfte in mehrphasigen und nichtwässerigen einphasigen Systemen.*“ ZS. f. physik. Ch., Bd. 56, p. 612—623, 1906.

Aus der thermodynamischen Bedingung, dass zwischen gleichen Metallen, eingesenkt in Lösungen desselben Metallsalzes in zwei gegenseitig beschränkt mischbaren Lösungsmitteln, keine elektromotorische Kraft bestehen kann, sofern Verteilungsgleichgewicht herscht, folgt, dass das Verhältnis der Lösungstensionen des Metalles in den beiden Flüssigkeiten gleich ist dem spezifischen Verteilungskoeffizienten des Metallions in den beiden Phasen. Für Metalloide gilt naturgemäss die analoge Beziehung. Für den allgemeineren Fall, dass sich der Elektrolyt nicht im Verteilungsgleichgewichte befindet, wird die Formel für die elektromotorische Kraft entwickelt; sie ist abhängig von den Konzentrationen des sich an der Grenzfläche der beiden Phasen einstellenden Verteilungsgleichgewichtes, also eine Funktion der mehr oder minder zufälligen Dimensionen dieses Gleichgewichtsbereiches. Wohldefinierte elektromotorische Kräfte sind bei derartigen Verteilungsketten erst bei Zwischenschaltung einer aus beiden Phasen bestehenden Schicht zu erwarten, die den Elektrolyten von vornherein in bekanntem Verteilungsgleichgewicht enthält.

Die genannten Beziehungen sind mutatis mutandis auch auf in allen Verhältnissen mischbare Lösungsmittel übertragbar, wie man durch hilfsweise Heranziehung eines dritten in den beiden Flüssigkeiten schwerlöslichen Lösungsmittels erkennt. Unter Zugrundelegung der berechneten maximalen Arbeit bei reversibler und isothermer Überführung eines Äquivalents eines gelösten binären Elektrolyten aus einem Lösungsmittel in ein zweites mit ihm mischbares wird schliesslich die Formel für die elektromotorische Kraft zwischen gleichartigen Elektroden bei unmittelbarer Berührung der sie umspülenden verschiedenartigen Lösungen desselben Elektrolyten in zwei in allen Verhältnissen mischbaren Lösungsmitteln abgeleitet; sie gibt, wie aus thermodynamischen Gründen unmittelbar ersichtlich, über das Verhältnis der Lösungstensionen der betreffenden Elektrode in den beiden Phasen keinen Aufschluss.

Die relative Stellung der Elemente in der Spannungsreihe ist von der Natur des Lösungsmittels in hohem Grade abhängig. Das Verhältnis der absoluten Lösungstensionen in wässeriger und nichtwässeriger

Lösung ist zurzeit ebensowenig bekannt wie die spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen; das naturgemäss auf verschiedenen Wegen ermittelbare Verhältnis der relativen Lösungstensionen ist gleich dem Verhältnisse der spezifischen Teilungskoeffizienten der betreffenden Ionen.

Autoreferat.

1363. Whetham, W. C. D. — *„Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Schwefelsäure."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 200 bis 206. 1906.

Bekanntlich erreicht die Äquivalentleitfähigkeit von Säuren und Alkalien bei einer Konzentration von ein oder zwei Tausendstel Grammäquivalent pro Liter einen Maximalwert, um dann rasch bei weiterer Verdünnung zu fallen.

Diese Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit bei extremen Verdünnungen hat man durch Beeinflussung des gelösten Körpers durch die selbst in häufig destilliertem Wasser verbleibenden Verunreinigungen, die die Leitfähigkeit erheblich beeinflussen, zu erklären versucht. Die Versuche des Verfs. ergaben, dass diese Erklärung nicht stichhaltig sein kann. Denn innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler wird das Äquivalentleitvermögen einer verdünnten Säure durch Kochen des Wassers unter vermindertem Druck nicht beeinflusst, obgleich das Leitvermögen des Lösungsmittels hierdurch sehr stark herabgedrückt wird. Das Äquivalentleitvermögen wird auch nicht durch Zusatz einer kleinen Quantität Chlorkalium zum Wasser beeinflusst, obgleich das Leitvermögen des Lösungsmittels hierdurch stark anwächst.

Kohlensäure bewirkt zwar in geringer Menge eine merkliche Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit von Schwefelsäure, allein es ist der Einfluss ein solcher, dass die Gesamtwirkung hierdurch nicht erklärt werden kann.

Der Einfluss von Spuren von Ammoniak soll im folgenden untersucht werden.

R. Kremann.

1364. Jones, Harry C., **Lindsay,** Charles J. and **Carroll,** Charles G. — *„Über die Leitfähigkeit gewisser Salze in gemischten Lösungsmitteln, Wasser, Methyl-, Äthyl- und Prophylalkohol."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 129—178, 1906.

This paper in a summary of the more important results obtained by Lindsay and Carroll, and published earlier in the American Chemical Journal.*) As the title implies, the experimental work consists in the measurement of the conductivity of certain electrolytes in mixtures of water and the alcohols with one another. A special form of resistance cell was devised for this work, so as to exclude moisture from the alcohols.

The substances studied by Lindsay were: Potassium iodide, ammonium bromide, strontium iodide and lithium nitrate.

Lindsay showed that there is a minimum in the conductivity, not only in the mixture of methyl alcohol and water, but also in the ethyl alcohol-water mixture. In the mixture of the two alcohols, the conductivity was less than the mean of the conductivities in the separate solvents. Jones and Lindsay offered the following explanation of the existence of this minimum. Jones and Murray**) had shown that one associated solvent diminishes the association of another associated solvent.

*) Amer. Chem. Journ., 28, p. 329, 1902; 32, p. 521, 1904.
**) Amer. Chem. Journ., 30, p. 193, 1903.

Water and the alcohols being associated solvents, would diminish each others association when brought into the presence of one another. According to the hypothesis of Dutoit and Aston, the dissociating power of a solvent is a function of its own association — the greater the association of a solvent the greater its dissociating power. Since water and alcohol each diminishes the association of the other, each would diminish the dissociating power of the other. In a certain mixture of the two solvents where the association would be the least, their dissociating power would be at a minimum, and hence the conductivity would show a minimum values.

In the work of Carroll, the following substances were studied: Sodium iodide, calcium nitrate, cadmium iodide and hydrochloric acid.

Jones and Carroll found that while the explanation offered by Jones and Lindsay to account for the conductivity minimum in mixed solvents was necessary, it was not sufficient. They showed that there was a relation between the curves of fluidity of the mixed solvents, and the conductivity curves; indeed, there was a parallelism between the two.

Jones and Carroll show that „The conductivities of comparable, equivalent solutions of binary electrolytes in certain solvents are inversely proportional to the viscosity coefficients of the solvents, and directly proportional to the association factor of the solvents". In order that two solutions should be strictly comparable they should contain the same number of molecules of the dissolved substance in the same number of molecules of the solvent.

$$\frac{\mu_v \eta}{x} = \text{const. or } \frac{\mu_v \eta}{\alpha} = \text{const.}$$

$$\text{when } \mu_v = \mu_\infty \quad \mu_v \eta = \text{const.}$$

It is shown that the hypothesis of Dutoit and Aston holds quantitatively in the three solvents — water, methyl and ethyl alcohols.

Physical-chemical Lab. Johns Hopkins Univ. The Author.

1365. Buchböck, G. — „*Über Hydratation der Ionen.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 563—588, 1906.

Der Verf. arbeitete eine Methode aus und konstruierte einen Apparat, um Überführungszahlen zu messen. Hierbei wurde das Hauptgewicht darauf gelegt, um das einemal sekundäre Wärmeströmungen zu vermeiden, das anderemal, um möglichst grosse Konzentrationsänderungen zu erzielen.

Um zu entscheiden, ob bei der Elektrolyse von Salzsäure Wasser mit wandert, wurden einmal Mannit, das anderemal Resorcin der Salzsäure zugesetzt und die Konzentrationsänderungen von Mannit bzw. Resorcin durch die Elektrolyse bestimmt. Die Bestimmung von Mannit geschah durch Eindampfen der durch Schütteln mit Silberkarbonat von Salzsäure befreiten Lösung, die von Resorcin durch Ausschütteln mit Äther.

Die Versuche des Verf. ergaben, dass zweifelsohne Wasser bei der Elektrolyse mit wandert.

Es ergab sich ferner, dass das Verhältnis der Hydratation bei den Ionen sowohl von der Konzentration des Nichtelektrolyten, als auch von der Salzsäure abhing.

Durch Extrapolation ergab sich das wahrscheinliche Resultat, dass bei unendlich kleiner Konzentration des Nichtelektrolyten, die gewanderte Wassermenge von der Natur desselben unabhängig ist. In konzentrierter

Salzsäure wurde ein kleinerer Wert für das Hydratationsverhältnis und somit auch für den Hydratationsgrad gefunden als in verdünnter Säure; in unendlich verdünnter Lösung kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Chlorion mit vier Molekülen Wasser wandert, wenn das Wasserstoffion ein Molekül Wasser bindet. R. Kremann.

1366. Haber, F. und **Goldschmidt,** F. — „*Der anodische Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich und die Passivität des Eisens.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 49—74, 1906.

Vagabundierende Ströme entstehen dadurch, dass ein Teil des Betriebsstromes der elektrischen Strassenbahnen statt durch die Schienen durch die Erde zur Zentrale zurückfliesst. In der Erde liegende eiserne Rohrstränge schalten sich hierbei als Mittelleiter; die Angriffe treten im Gebiete der anodischen Polarisation auf. Um den Weg des Stromes und seine jeweilige Stärke im Erdreich zu verfolgen, schlagen die Verff. die Benutzung von Coulombmetern und unpolarisierbaren Tastelektroden vor, Zn-$ZnSO_4$-Elektroden, deren Konstruktion und praktische Verwertung an einer Reihe im Strassburger Erdreich ausgeführter Messungen ausführlich und instruktiv erläutert wird. Über die Grösse des Eisenangriffes gewinnt man jedoch hierdurch noch keine Anhaltspunkte, da dieser von dem lokalen — aktiven oder passiven — Zustande des Eisens abhängig ist. Die naheliegende Voraussetzung, dass alkalische Böden das Eisen passivieren und damit Angriffe so gut wie ganz ausschliessen, während saure Böden das Eisen aktiv machen und dessen Angriff bedingen, wird eingehend erörtert, zunächst in Parallele mit dem Vorgange des Rostens, dessen Eintritt bei alkalischer Reaktion bekanntlich erschwert ist. Rostfördernd wirken Chloride; im Erdreiche gewinnt aber insbesondere das diesbezügliche Verhalten der Bikarbonate erhöhte Bedeutung. Ein Hinweis auf mögliche Passivität des Eisens liegt in der Erdstromliteratur noch nicht vor, die hingegen häufig ventilierte Frage der zum Angriff des Eisens notwendigen Mindestspannung erledigt sich theoretisch durch die Bemerkung, dass dieselbe aus Gründen, die im Detail diskutiert werden, in dem hier vorliegenden System Rohr-Erdreich-Schiene von Null nicht verschieden ist. Indessen wird immerhin bei Spannungen unterhalb 1 Volt der Angriff, dem Faradayschen Gesetze zufolge, praktisch belanglos, wie eine Überschlagsrechnung ergibt. Voraussetzung ist, dass die Stromlinien im wesentlichen in derselben zur Schienenrichtung senkrechten Vertikalebene in das Rohr eintreten, in der sie aus der Schiene austreten. Dies aber ist selbst bei „isolierendem" Teeranstrich der Fall, der offenbar unzählige Risse freilässt und den Übergangswiderstand nicht wesentlich erhöht.

Anodisches Eisen verhält sich in alkalischer Lösung passiv; es wird aber in den aktiven Zustand übergehen, sobald wir den Elektrolyten aus einer Alkalikarbonatlösung in eine kohlensäurereiche Karbonatlösung verwandeln. Diese Verwandlung bewirkt aber der Strom in unmittelbarer Umgebung der Anode von selbst, es bildet sich um die Anode während des Stromdurchganges eine an Kohlensäure gesättigte Bikarbonatlösung, die mit dem passiven Zustand des Eisens unverträglich ist. Dieser Ausbildung der aktivierenden Flüssigkeitsschichten wirken Diffusion und Elektrolytzirkulation entgegen; die letztere ist im Boden gehemmt, denn dieser ist als dünne Salzlösung aufzufassen, welche von trockenen, festen Stoffen aufgesaugt ist; im übrigen sind auch starken Diffusionswirkungen die Verhältnisse im Erdreich wegen Fehlens grosser Diffusionsgefälle nicht günstig. Im Boden vorhandene Chloride wirken gleichfalls im Sinne der Aktivierung.

Zur Stütze dieser Ansichten untersuchen die Verf. in einem Wehrlinschen Apparate das anodische Verhalten des Eisens in Karbonat- und Bikarbonatlösungen und finden ihre Voraussetzungen vollauf bestätigt. Der Übergang vom aktiven zum passiven Eisen macht sich schon qualitativ in dem Vorzeichenwechsel des Eisens gegen das Quecksilber einer zehntelnormalen Kalomelelektrode bemerkbar. Die Resultate anderer Forscher werden mit den eigenen Potentialmessungen zusammengehalten und kritisch diskutiert. Auch zeigte sich in der Tat, dass jedes Diffusionshindernis den Eintritt des aktiven Zustandes begünstigt. Der Einfluss verschiedener Konzentrationen der die Anode umspülenden Sodalösung auf Aktivierung und Passivierung wird erörtert, und es wird gezeigt, dass selbst in einprozentiger Sodalösung als Bodenflüssigkeit ein starker vagabundierender Strom Eisen aktivieren und daher angreifen kann. Auch die experimentelle Prüfung des Verhaltens von Eisen als Anode gegen chloridhaltige Alkalilösungen erwies sich den Erwartungen entsprechend.

Zurückgehend auf die Erklärung des Luckowschen Verfahrens durch Le Blanc und Binschedler, schieben die Verff. das Auftreten der Passivität bei Eisen auf die Ausbildung einer Oxydschicht, die jedenfalls aus einer höheren Oxydationsstufe des Eisens (vielleicht Fe_8O_{11}) besteht und deren metallische Leitfähigkeit von den Verfassern erwiesen wurde. Die Einwände, die man bisher der Annahme einer Oxydhaut entgegengehalten hat, verschwinden, wenn man die Oxydhaut nicht, wie bisher, kontinuierlich, sondern als rissig annimmt. Von diesem Standpunkte aus entwickeln die Verfasser ausführlich und mit experimentiellen Belegen die Deutung der Passivitätserscheinungen auf Grund ihrer Vorstellung einer schützenden Oxyddecke mit Poren, die offenbar nicht stationär sein können, sondern „beweglich“ sein werden. Solche poröse Schutzdecken lassen sich künstlich durch rückseitige Verzinkung ganz dünner, also mit äusserst feinen Poren versehener Platinbleche nachahmen; das elektromotorische Verhalten solcher Elektroden liegt zwischen dem von Zink und Platin und schwankt, je nach Zahl und Grösse der Poren, zwischen diesen beiden Extremen; ihre Analogie zu dem Verhalten von Eisenelektroden zeigt sich auch sehr auffällig in dem Wechsel des Potentialwertes bei Wechsel des umspülenden Elektrolyten. Übrigens kann die Wirkung einer Oxydschicht auf Eisen auch durch das Verhalten einer Kupferhaut nachgebildet werden, wie sie auf Eisen bei Verkupferung durch Eintauchen oder selbst durch Elektrolyse in schwach saurer Kupfervitriollösung entsteht.

Die Verff. diskutieren — im ganzen und grossen ablehnend — die bekannten anderweitigen Theorien zur Passivitätsfrage und weisen insbesondere darauf hin, dass das von Müller und Königsberger nachgewiesene Ausbleiben einer optischen Differenzierung zwischen aktivem und passivem Metall mit ihrer Auffassung, nach welcher der Unterschied zwischen beiden Zuständen bloss in dem Ausmasse der Porosität zu suchen ist, wohl verträglich ist.

Zum Schlusse berichten die Verff. über Potentialmessungen in der Erde mit Hilfe der bereits erwähnten Tastelektroden, deren Fortführung unter Mitbenutzung von Erdcoulombmetern in Aussicht gestellt wird.

E. Abel.

1367. Hostelet, G. — „*Beitrag zum experimentellen Studium der drei Teile eines Elektrolyseurs und ihrer gegenseitigen Beziehungen.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 11, p. 889—904.

Die umfangreiche Arbeit, die sich im Auszuge nicht gut wiedergeben lässt, wird vom Verf. ungefähr in folgender Weise zusammengefasst:

Das allgemeine Verhalten eines Elektrolyseurs in Tätigkeit ist gegeben durch die Funktion:

$$\triangle E_t = \varphi(U_e, p, T, \alpha, \varepsilon, \gamma),$$

welche die Gesamtänderungen des Zustandes E_t eines Elektrolyseurs in dem gegebenen Augenblick t angibt. Hierin ist U_e die Spannung, T die Temperatur, p der Druck und α, ε, γ drei wählbare Parameter, die sich auf jeden der drei Teile des Elektrolyseurs, den Anoden-, Kathoden- und Innenraum, beziehen. Ist ferner E^o (bezogen auf jeden der drei Teile der Zelle) die Mindestspannung, welche nötig ist, um Elektrolyse zu erreichen, und bedeuten $\varkappa$ und ϱ Widerstandskapazitäten, die je nach der Zusammensetzung, den Dimensionen und der Form desjenigen Teils der Zelle, auf welche sie sich beziehen (Index a, ohne Index, Index c), verschieden sind, so erhält obige Funktion die besondere Form

$$\text{Stromstärke } J = \frac{U_e - (E_a^o + E^o + E_c^o)}{(\varkappa_a + \varrho_a) + (\varkappa + \varrho) + (\varkappa_c + \varrho_c)},$$

wenn U_e die einzige unabhängige Veränderliche ist; hierzu tritt dann noch die Bedingung, dass die Gesamtwiderstandskapazität des Stromes ein Minimum hat. Die experimentelle Bestätigung der gegebenen Beziehung wurde durch die Auswertung der hauptsächlichsten Beobachtungsresultate beim Stromdurchgang durch den Elektrolyseur Pt | 0,1 n KCl | Hg_2Cl_2 | Hg erhalten. Das Studium der Gesetze, denen die Grössen $\varkappa$ und ϱ unterliegen, soll einer weiteren Abhandlung vorbehalten bleiben. E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

1368. Wood, R. W. — *„Fluoreszenz und Lambertsches Gesetz.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 475—479, 1906.

1369. Greinacher, H. — *„Fluoreszenz und Lambertsches Gesetz. Bemerkung zur Arbeit des Herrn R. W. Wood.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 608 bis 609, 1906.

In der erstgenannten Arbeit wird über die Erscheinung berichtet, dass fluoreszierende Flächen, in der Verkürzung, d. h. von der Seite betrachtet, heller erscheinen als von vorne im Gegensatz zu weissglühenden festen oder flüssigen Körpern, bei denen die Intensität der von einem Oberflächenelement emittierten Strahlung sich wie der Kosinus des Emissionswinkels ändert, so dass die scheinbare Helligkeit der Oberfläche unabhängig wird von der Richtung, in welcher sie betrachtet wird. Das Resultat der quantitativen Messung der Intensitätsänderung mit dem Winkel bei fluoreszierenden Körpern findet sich im Einklang mit dem Ergebnis, das sich berechnen lässt unter der Annahme, dass die Intensität der von jedem fluoreszierenden Molekül ausgehenden Strahlung von der Richtung im Innern unabhängig ist. Unter dieser Bedingung würde sich die Beleuchtungsintensität der Oberfläche verdoppeln, so oft die scheinbare Oberfläche durch Verkürzung halbiert wird.

Der Verf. der zweiten Arbeit bemerkt hierzu, dass das beschriebene Phänomen wohl zuert von Becquerel 1904 und später von ihm selbst beobachtet und beschrieben worden ist. A. Becker.

1370. Trautz, M. und **Anschütz,** A. — *„Beobachtungen über den Einfluss des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 442—448, 1906.

Nach Verff. liegt kein genügender Grund vor, einen Einfluss des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen derzeit anzunehmen.

Die beobachteten geringen Einflüsse sind auf zwei sich superponierende sekundäre Einflüsse zurückzuführen. Einmal wird im Dunkeln die Kristallisationsgeschwindigkeit grösser sein, weil die Übersättigung eine relativ grössere ist als im Licht, da im letzteren Falle durch geringere Temperatursteigerung die Übersättigung kleiner ist. Zum zweiten wird anderseits nach Tamman die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle infolge der durch Belichtung bewirkten Temperatursteigerung erhöht.

Diese beiden sich superponierenden Einflüsse, wie andere Fehlerquellen, machen deshalb auch schwer, definitiv heute schon endgültig zu entscheiden, ob das Licht beim Kristallisieren übersättigter Lösungen keine Rolle spielt. R. Kremann.

1371. Stark, J. — *„Zur Kenntnis des Bandenspektrums."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 355—361, 1906.

Seine Untersuchungen an den Kanalstrahlen haben den Verf. zu der Ansicht geführt, dass das Linien- und das Bandenspektrum eines elementaren Gases verschiedene Träger besitzen. Die Linien des ersteren Spektrums erleiden eine Verschiebung gemäss dem Dopplereffekt; die Emission derselben wird angeregt durch die Translation ihres Trägers, als welcher das positive Atomion anzusehen ist. Die Träger des Bandenspektrums können nach den Beobachtungen weder neutrale Atome noch positive oder negative Ionen sein. Es ist vielmehr anzunehmen, dass der Träger des Bandenspektrums eines Elements das in der Rückbildung zum neutralen Atom begriffene System positives Restatom — negatives Elektron ist. Dieses System, dessen nach aussen wirksame elektrische Ladung Null ist, durchläuft bei seiner Rückbildung zum neutralen Atom zeitlich nacheinander verschiedene Phasen, denen verschiedene Teile des Bandenspektrums entsprechen. Sämtliche mögliche Phasen durchläuft die Reaktion und die sie begleitende Emission des Bandenspektrums dann, wenn ein freies Atomion mit einem freien Elektron zur Wiedervereinigung zusammentritt.

Während die Intensität der Emission des Linienspektrums beliebig verändert werden kann durch die Wahl der Translationsgeschwindigkeit des zugehörigen Atomions, besteht beim Bandenspektrum dieses freie Verfügen nicht. Die Energie einer Bandenlinie ist ein Teil der potentiellen Energie, welche beim Übergang zwischen zwei Phasen der Reaktion zwischen positivem Restatom und negativem Elektron frei wird. Wie diese Energiedifferenz zwischen den 2 Phasen hat auch die Energie der Bandenlinie einen bestimmten Wert, ihre Grösse und damit die Intensität der Linie sind also keiner Variation fähig. Sie werden ausschliesslich bestimmt sein durch die Häufigkeit, mit der die betreffende Phase passiert wird.

Die verschiedenen Teile des Bandenspektrums sollen nun den verschiedenen Phasen der Reaktion bei der Wiedervereinigung von positivem Restatom und negativem Elektron entsprechen. Nach dem vorhergehenden kann deshalb die Intensitätsverteilung im Bandenspektrum durch die Variation der Häufigkeiten der verschiedenen Phasen geändert werden; je häufiger eine Phase ist im Verhältnis zu den übrigen, desto intensiver erscheint der ihr entsprechende Teil des Spektrums. Damit stimmen die Beobachtungen am Bandenspektrum des Stickstoffs und Wasserstoffs überein, wo sich zeigt, dass bei Erhöhung der Temperatur des leuchtenden Gases die Zahl der Reaktionsphasen gesteigert und dadurch das Banden-

spektrum mehr und mehr verbreitert wird, bis es bei sehr hoher Temperatur schliesslich in ein kontinuierliches Spektrum übergeht.

A. Becker.

Chemie.

1372. Zsigmondy, R. — *„Über amikroskopische Goldkeime. I.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 65–76, 1906.

Der Verf. legt dar, dass die Goldteilchen der kolloidalen Goldlösungen in kristalloiden, goldhaltigen Reduktionsgemischen zu grösseren ultramikroskopischen Goldteilchen heranwachsen, ganz nach Art kleiner Kristallkeime.

R. Kremann.

1373. Zsigmondy, R. — *„Auslösung von silberhaltigen Reduktionsgemischen durch kolloidales Gold. II.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 77—82, 1906.

Der Verf. zeigt, dass auch Goldteilchen Übersättigung in silberhaltigen Reduktionsgemischen auszulösen vermögen, so dass Silber sich an ihnen abscheidet.

Ferner ergaben die Versuche des Verfs., dass die Farbe der Hydrosole von Gold und Silber in feinerer Verteilung nicht so sehr von der Teilchengrösse abhängig ist, als vielmehr von der Natur der zerteilten Materie selbst. Kolloidale Goldlösungen bestimmten Prozentgehaltes mit Teilchengrössen zwischen ca. 1—30 $\mu\mu$ sind annähernd gleich gefärbt, sofern man Flüssigkeiten gleicher Farbennüance miteinander vergleicht.

R. Kremann.

1374. Barker, T. V. — *„Contributions to the Theory of Isomorphism based on Experiments on the Regular Growths of Crystals of One Substance on those of Another.“* Trans. Chem. Soc., 89, p. 1120—1158, 1906.

The author's conclusions, drawn from the results of his study of the regular growth of crystals of one substance on those of another, are summarised as follows:

1. The parallel deposition of sodium nitrate on fresh cleavage surfaces of calcite is independent of the habit or variety of the latter, so long as a good cleavage surface is obtainable.
2. Isomorphous mixtures of sodium and silver nitrate and sodium and potassium nitrate, behave like pure sodium nitrate.
3. An essential condition for parallel growths is a clean surface: in the experiments described, contact with the unimpaired crystalline material was found to be absolutely necessary.
4. Artificial twinning over the glide-plane, e (110), does not prevent the parallel deposition of crystals.
5. The orientation of the crystals is not affected by crystallisation in a magnetic field.
6. Sodium nitrate is deposited in regular position on certain other forms of calcite besides the cleavage surface; in all cases congruent edges of the calcite and sodium nitrate are parallel.
7. Sodium nitrate does not form parallel growths on the other minerals of the calcite group — chalybite, calamine, dolomite, rhodochrosite, breunnerite and diallogite — nor on barytocalcite.
8. The necessary condition for parallel and regular growth is closeness of molecular volume rather than similarity of ang[illegible] axial ratios).

9. Potassium perchlorate and permanganate form parallel growths on barytes, anglesite and celestine; the perchlorates of rubidium, caesium, ammonium and thallium, and the permanganates of rubidium, caesium and ammonium do not, closeness of molecular volume, and, hence, of topic axes, being necessary for parallel growth.
10. The above isomorphous salts do not form parallel growths on anhydrite: the latter is, however, not isostructural with the former, for it has a different cleavage.
11. The parallel growths, and the great crystallographic and physical similarity of sodium nitrate and calcite (and also of potassium perchlorate and barytes etc.) is strong evidence for regarding them as isomorphous. This view is in harmony with observations regarding the action of calcite on a metastable solution of sodium nitrate.
12. Regular growths of potassium bromide, potassium iodide, sodium and potassium nitrate can be obtained on mica; and of hydroquinone on calcite.

13. 14. No parallel growths of cubic salts on cubic minerals, or in the potassium nitrate-aragonite group were obtained.

15. All the members of the perchlorate-permanganate group form parallel growths on each other.
16. Pairs of isomorphous salts, the molecular volumes of which are almost identical, form zonal-growths (Schichtkristalle) rather than parallel growths of distinct crystals.
17. The perchlorates of potassium, rubidium, caesium, ammonium, and thallium, and the permanganates of the first four metals, form an isomorphous group. The crystallographic relationship between the perchlorates and permanganates is the same as that between the sulphates and selenates; the crystallographic evidence for placing manganese in the seventh group of the periodic classification is therefore the same as holds for placing selenium in the sixth group

E. W. Lewis.

1375. Christensen, A. — *„Über Verbindungen der Chlorhydrate der Alkaloide mit höheren Metallchloriden und über entsprechende Bromverbindungen.“* Journ. f. prakt. Chem. (2), 74, p. 161—177, 1906.

Es wurden eine Reihe interessanter Doppelverbindungen neu dargestellt und zwar die Doppelverbindungen von $PbCl_4$ mit dem Bromid des α-Cinchonidindibromids (rein) und das Chlorid als gelber amorpher Niederschlag, die entsprechenden gut kristallisierten grünen $MnCl_3$-Verbindungen und von Ferrichloriddoppelsalzen die Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, α-Cinchonidindibromid, Strychnin, Bruzin, Kokaïn, Morphin, Koffeïn, Pyridin und Chinolinverbindungen. Die Salze entsprechen den Typen $FeCl_3$ 1 ACl oder $FeCl_3$ 2 ACl (wo A das Ion der organischen Base bezeichnet), ebenso wurden entsprechende Doppelbromide erhalten und zwar vom Cinchonidin, Chinin, Koffeïn und Chinolin mit Eisenbromid.

Kopenhagen, Pharm. Lehranst. H. Grossmann.

1376. Callegari, A. — *„Sici sali di rame e di nickel di alcuni amminoacidi.“* (Über die Kupfer- und Nickelsalze einiger Amidosäuren.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 63—67, 1906.

Kupfer- und Nickelsalze von Aminosäuren sind vor kurzem von Bruni und Fornora (Rend. Accad. Lincei, XIII, I, 1904) und Ley (ZS. f. Elektro-

chem., 1904. p. 954) beschrieben worden. Das neu dargestellte Kupfersalz des β-Alanins zeigt die gewöhnlichen Kupferreaktionen, da die Gruppe NH_2 in β-Alanin $NH_2CH_2CH_2COOH$ nicht in α-Stellung sich befindet, was zur Bildung komplexer Verbindungen notwendig erscheint. Auch das neu dargestellte Kupfersalz der anorganischen Amidosulfosäure $(NH_2SO_3)_2Cu\ 2H_2O$, das in Wasser leicht löslich ist, verhält sich normal. Ein Kupfersalz der merkwürdigen kürzlich von Stolle und Hofmann (Ber., 37, p. 4523, 1904) erhaltenen Hydrazinkarbonsäure $NH_2NHCOOH$ liess sich nicht erhalten, da die Säure stark reduzierend wirkt. Dagegen wurde ein blaues, komplexes Nickelsalz $(NH_2NHCOO)_2Ni$ dargestellt, welches sich demnach den Nickelverbindungen des Glykokolls und anderer Amidosäuren anschliesst.

Bologna, Laboratorie di Chimica generale della R. Università.

H. Grossmann.

1377. Grossmann, H. — „*Über einige Reaktionen des dreiwertigen Titans.*" Chemik.-Ztg., Bd. XXX, p. 907, 1906.

Die Reaktionen des 3wertigen Titans mit organischen Säuren zeigt die nahen Beziehungen dieses Elements in seiner 3wertigen Form zu der Gruppe Al, Fe, Cr. $Ti(OH)_3$ ist eine sehr schwache Base, die mit KCN einen im Überschuss des Fällungsmittels unlöslichen schwarzen Niederschlag gibt, der wie alle derartige Fällungen sich an der Luft oxydiert. Besonders auffällig ist das Verhalten des Formiats. Natriumformiat gibt in der Kälte mit $TiCl_3$-Lösung eine tiefdunkelgrüne Lösung, beim Erhitzen scheidet sich ein unlösliches basisches Salz ab, welches nach 1 Minute langem Kochen in weisse Titansäure übergeht. Von den Reaktionen der Oxysäuren, wie Wein- und Zitronensäure, ist die leichte Bildung intensiv dunkelblau gefärbter alkalischer Lösungen zu erwähnen, deren Farbe auf das Bestehen komplexer Ionen hindeutet. Gegen Natriumazetat verhält sich $Ti^{\cdots}$-Salz wie gegen Ferriverbindungen.

Freie Essigsäure selbst gibt beim Kochen keinen Niederschlag. Bemerkenswert ist noch das Verhalten der Aluminiumsalze gegen Natriumformiat. Beim Kochen tritt ein Niederschlag ein, der sich beim Erkalten wieder löst. Die Reaktion ist demnach umkehrbar und bietet ein vorzügliches Beispiel für Hydrolyse bei höherer Temperatur.

Autoreferat.

1378. Grossmann, H. — „*Über die Bedeutung von Bleisalzen für die polarimetrische Untersuchung des Harns und der Gewebssäfte.*" Biochem. ZS., I, p. 339—353, 1906.

Da der Zusatz von Bleiazetat besonders auf die optische Drehung alkalisch-reagierender Harne und Gewebssäfte von Einfluss sein kann, wird ein Zusatz von Essigsäure bis zum Eintritt saurer Reaktion vorgeschlagen, wodurch das Mitausfallen von Zucker mit Phosphaten, Harnsäure usw. verhindert wird. Dass in alkalischer Lösung unter Umständen sehr erhebliche Veränderungen der Rotation durch die Bildung komplexer Bleialkaliverbindungen, wie sie besonders leicht bei den Zuckern und anderen Hydroxyverbindungen entstehen, wurde bereits früher ausführlich nachgewiesen. H. Grossmann (ZS. f. Zuckerind., 55, p. 651 u. 940, 1905). Das Beobachtungsmaterial wurde noch durch die Untersuchung von 2 gepaarten Glukuronsäuren, der Urochloralsäure und der Euxanthinsäure, sowie zweier Glukoside, α-Methylglukosid und Salizin, vervollständigt, die aber durch alkalische Bleilösung nur unwesentlich in ihrer Drehung beeinflusst werden. Etwas stärker ist der Einfluss auf β-Oxybuttersäure, deren Linksdrehung herabgedrückt wird.

Autoreferat.

1379. Ciusa, R. — *„Sui composti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche contenenti la catena laterale —CH=N—.“* (Über Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit einigen aromatischen Substanzen, welche die Seitenkette —CH=N— enthalten.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 94—98, 1906.

Verbindungen, welche die Seitenkette —CH=N— enthalten, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Kette —CH=CH— zeigt, welche nach den Untersuchungen von Bruni und Tornani (Gazz., XXXIV, 6, p. 474) mit Leichtigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen mit Pikrinsäure, Trinitrobenzol usw. Veranlassung gibt, vereinigen sich entsprechend leicht mit Trinitrobenzol. Es wurde neu beschrieben und analysiert die Additionsverbindungen der Hydrozone aromatischer Aldehyde wie Benzalhydrazon. Ebenso vereinigen sich Azine wie das Benzalazin, Furfuralazin und Benzylidenanilin wie Cinnamylidenanilin mit Trinitrobenzol und Pikrinsäure zu schön kristallisierten Additionsverbindungen.

Strassburg, Chem. Inst. d. Univ. Autoreferat.

Bücherbesprechungen.

1380. Jahn, Dr. Hans, Professor an der Universität Berlin. — *„Grundriss der Elektrochemie.“* XII u. 549 S. Mit 5 Abb. Wien, Alfred Hölder, 1906.

Mit tiefem Bedauern werden alle Fachgenossen die Kunde von dem im August so früh erfolgten Hinscheiden des Professors Dr. Hans Jahn vernommen haben. Er war unter den ersten, die sich eingehend mit dem Studium physikalisch-chemischer Probleme befassten, und durch die strenge Wissenschaftlichkeit seiner Arbeiten vorteilhaft bekannt.

Auch sein „Grundriss der Elektrochemie“, von dem hier die zweite Auflage vorliegt, zeichnete sich durch die streng wissenschaftliche Behandlung des Stoffes aus. In dieser zweiten Auflage ist dieser Grundriss einer vollständigen Umarbeitung unterzogen, ja man kann vielmehr sagen, das Buch ist neu geschrieben worden. Äusserlich tut dies schon der Umstand kund, dass der Umfang des Buches fast auf das Doppelte angewachsen ist. Als Grundlage der gesamten theoretischen Betrachtungen sind aber wie in der ersten Auflage die Anschauungen von Arrhenius beibehalten. Und das wird niemand Wunder nehmen, der die Entwickelung der theoretischen Chemie und die stetige Mitarbeit des Verf. daran im letzten Dezennium verfolgt hat. Jedoch werden auch die grossen Schwierigkeiten, mit denen die Arrheniussche Theorie noch heute ringt, durchaus nicht verschwiegen.

Die Hauptabschnitte, in die das Werk gegliedert ist, sind folgende: Die Grundgesetze der Elektrochemie. — Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation und einige ihrer wichtigsten Folgerungen. — Die Wandlungen der Energie bei elektrochemischen Vorgängen. — Die galvanische Polarisation.

Eine kritische Besprechung des Buches steht dem Referenten als Jahns ehemaligem Schüler nicht an. Er möchte aber doch dem Ausdruck geben, dass hiermit eine der selbständigsten und kenntnisreichsten Darstellungen des Wissensgebietes der Elektrochemie vorliegen dürfte. Manchem mag ja das Buch auch heute noch zu mathematisch gehalten sein, wer aber wirklich lernen will, dem sei es nachdrücklichst empfohlen.

Rudolphi.

1381. Morgan, J. Livingston R., Ph. D., Professor of Physical Chemistry in Columbia University. — „*Physical Chemistry for Electrical Engineers.*“ New York, Wiley & Sons, 1906. VIII + 230 p.

Wie schon der Titel besagt, ist dies Buch in erster Linie für Elektro-Ingenieure bestimmt, dann aber auch für alle diejenigen, welche in etwa gleichem Umfang gewisser Kenntnisse der physikalischen Chemie bedürfen, um elektrochemische Werke mit Verständnis lesen zu können.

Das hierzu Nötige bietet das Buch, indem es in leicht verständlicher Form, doch bei quantitativ genauer Wiedergabe der Resultate, die Gesetze und Regeln der physikalischen Chemie wiedergibt, welche die Grundlage bilden für die Anwendung der Elektrizität in der Chemie und umgekehrt. Es sollte kein umfassendes Lehrbuch der Elektrochemie geschrieben werden, es sind vielmehr die Teile behandelt, welche die Methoden und Anwendungen der physikalischen Chemie in der eben erwähnten Hinsicht besonders dartun. Dabei ist aber doch angestrebt, ein klares und richtiges Bild von den Elementen der Elektrochemie zu geben, so dass ein erfolgreiches Studium weitgehenderer Werke dadurch ermöglicht wird.

Die Art der Behandlungsweise lehnt sich an die der „Elements of Physical Chemistry“ desselben Verf. eng an, so dass diese „Physical Chemistry“ als Vorstudium für jenes umfassendere Werk dienen kann. Mit jenem nun schon in dritter Auflage erschienenen Buch hat das vorliegende auch den Vorzug gemein, dass es in einem Schlusskapitel eine Sammlung von Aufgaben nebst Lösungen bringt. Dadurch wird ein Verarbeiten des Gelesenen und Gelernten ungemein erleichtert, ein grosser Vorzug, den der Referent schon früher durchaus anerkannt hat.

Und so darf in guter Hoffnung auch diesem Buch der gleiche Erfolg vorausgesagt werden wie den „Elements of the Physical Chemistry“ des Verfassers.
Rudolphi.

1382. Meyer, Julius. — „*Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage.*“ VIII + 216 S., Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1906. Preis 8 Mk.

Der Verf. bezeichnet diese Schrift als „Versuch, die Thermodynamik und ihre Ergebnisse in möglichst anschaulicher Weise darzustellen.“ Anschaulichkeit und Vermeidung eines umfangreichen mathematischen Apparates war besonders deswegen notwendig, weil diese „Einführung“ für Chemiker, Physikochemiker und Elektrochemiker bestimmt ist, denen naturgemäss die beim Physiker vorhandene mathematische Vorbildung fehlt.

Nach einer mathematischen Einleitung und allgemeiner Charakteristik der 2 Hauptsätze folgt ein Abschnitt über Kalorimetrie, Thermometrie, Zustandsgleichungen und thermodynamische Koeffizienten, dem sich dann ein zweiter Abschnitt über den ersten Hauptsatz anschliesst.

Der dritte Teil ist dem zweiten Hauptsatz gewidmet; er behandelt in 10 Kapiteln den Carnotschen Kreisprozess, den zweiten Hauptsatz, irreversible Prozesse, die Entropie, die absolute Temperatur, die thermodynamischen Potentiale, Gleichgewichtsbedingungen und Phasentheorie, während der vierte Teil schliesslich die spezielleren Anwendungen der entwickelten Formeln bringt und ausführlich die freie Energie, Massenwirkungsgesetz, elektrische Energie und freie Bildungsenergie behandelt.

Die „Einführung“ dürfte allen denen willkommen sein, die nicht in der Lage sind, sich durch die bekannten grösseren Werke hindurchzuarbeiten.
Koppel.

von den übrigen bekannten α-Strahlenprodukten des Thoriums, nämlich des Radiothoriums, des Thorium X und der Thoremanation ausgesandt werden. Sämtlichen Feststellungen liegt die Voraussetzung zugrunde, dass die von jedem einzelnen homogenen Umwandlungsprodukt des Thors ausgeschleuderten α-Strahlen eine fest bestimmte Geschwindigkeit besitzen und dass die von den verschiedenen Produkten herrührenden α-Teilchen sich in erster Linie nur durch diese ihre Geschwindigkeit voneinander unterscheiden. Jede α-Strahlensorte wird darnach eine ganz bestimmte Entfernung in der Luft zurücklegen und darüber hinaus aufhören, die Luft zu ionisieren, und umgekehrt wird aus der Beobachtung jedes einzelnen Ionisationsmaximums in variablen Abständen von der Strahlenquelle auf die Gegenwart eines dazu gehörigen α-Strahlenproduktes zu schliessen sein.

Da im Radiothorium im Zustande seines radioaktiven Gleichgewichts alle fünf oben genannten α-Strahlenprodukte gleichzeitig anwesend sind, so wäre nach vorstehendem zu vermuten, dass die nach der Bragg-Kleemanschen Methode ermittelte Ionisationskurve, welche die Abhängigkeit der Leitfähigkeit im Luftkondensator vom Abstand der Strahlenquelle darstellt, ebensoviele Leitfähigkeitsmaxima aufweise als Strahlenprodukte vorhanden sind. Der Versuch mit einem kräftigen Radiothoriumpräparat liefert demgegenüber eine Kurve, welche nur zwei wohlunterschiedene Teile zu erkennen gestattet. Der obere Teil der Kurve weist, bei etwa 8,6 cm beginnend, auf die Anwesenheit von Thorium C hin, der übrige Teil aber, der keine ausgesprochenen Maxima verrät, macht es unmöglich, dass aus ihm der Ionisationsbereich der verschiedenen Gruppen von α-Partikeln bestimmt werden könnte, die den übrigen Produkten entsprechen.

Es war daher notwendig, jedes einzelne Produkt soweit als möglich frei von den übrigen herzustellen und so im einzelnen den Bereich der α-Teilchen, die von den einheitlichen Produkten ausgegeben werden, zu bestimmen. Dieser Weg ist nicht nur sehr mühsam, sondern er führt auch zu nicht sehr reinen Resultaten, da die vollständige Trennung der einzelnen Umwandlungsprodukte voneinander kaum ausführbar ist. Insbesondere war es schwierig, die stets anwesende Emanation soweit zu entfernen, dass ihr Einfluss auf das Ergebnis wenigstens stark herabgesetzt war.

Der Verf. hat zunächst ein Radiothoriumpräparat frisch hergestellt und mit bekannten Mitteln soweit als möglich von allen anderen Produkten befreit. Die damit erhaltene Kurve hatte denn auch durchaus die Gestalt, die für ein einheitliches α-Strahlenprodukt zu erwarten war. Die Ionisationswirkung der α-Strahlen beginnt bei 3,9 cm, nimmt dann sehr schnell zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann mit abnehmender Entfernung von der Strahlenquelle allmählich ab.

Die mit demselben Präparat nach 4 und 21 Tagen nach seiner Herstellung gewonnenen Kurven weichen von der obigen sehr wesentlich ab und deuten damit an, dass jetzt neue Produkte zum Radiothorium hinzugekommen sind. Die erste Wirkung der α-Strahlen beginnt schon bei 8,6 cm, und eine weitere Änderung der Kurve zeigt sich kurz unterhalb 6 cm. Der erste Verlauf weist auf das Hinzukommen der Strahlen des Thoriums C hin, und der zweite Verlauf deutet an, dass bei 6 cm ein weiteres Produkt seine Wirkung derjenigen des Thoriums C und Radiothoriums zuaddiert. Die Strahlen dieses Körpers haben ein geringeres Durchdringungsvermögen als die des Thoriums C, aber ein grösseres als die des Thoriums B und des Radiothoriums, für welche oben 3,9 cm gefunden ist. Da von den α-Produkten nur noch das Thorium X und die

Emanation übrig bleibt, so ist die beobachtete Änderung unterhalb 6 cm jedenfalls einem dieser beiden oder beiden zusammen zuzuschreiben.

Der Versuch mit möglichst rein abgeschiedenem Thorium X liefert eine Kurve, die bei 5,7 cm sehr schnell ansteigt und im übrigen nur noch die geringe Anwesenheit von Thorium C zeigt. Daraus ist zu schliessen, dass es vornehmlich die α-Strahlen des Thoriums X sind, die den obigen Kurvenverlauf beeinflussen und die bei 5,7 cm aufhören, die Luft zu ionisieren.

Um schliesslich noch den Wirkungsbereich der α-Partikeln der Emanation festzustellen, hat Verf. die früher beschriebene Szintillationsmethode benutzt und ungefähr 5,5 cm gefunden. Der Maximalbereich der α-Partikeln der fünf genannten Thoriumprodukte ist darnach der in beifolgender Tabelle zusammengestellte. Zum Vergleich ist der Bereich der α-Partikeln für die Radiumprodukte, wie er von Bragg und Kleeman bestimmt worden ist, ebenfalls angeführt:

Produkt	Reichweite der α-Partikeln in Luft	Produkt	Reichweite der α-Partikeln in Luft
Thorium . .	strahlenlos?	Radium . . .	3,50 cm
Radiothorium .	3,9 cm	Emanation . .	4,23 „
Thorium X. .	5,7 „	Radium A . .	4,83 „
Emanation . .	5,5 „	„ B . .	nur β-Strahlen
Thorium A. .	strahlenlos	„ C . .	7,06 cm
„ B. .	5,0 cm	„ D . .	strahlenlos
„ C. .	8,6 „	„ E . .	nur β-Strahlen
		„ F . .	3,85 cm

Wenn angenommen wird, dass die α-Teilchen von Radium und Thor identisch sind, so würde aus dem Vergleich der Angaben der Tabelle folgen, dass die α-Strahlen des Thors im Durchschnitt mit einer etwas grösseren Geschwindigkeit emittiert werden als diejenigen des Radiums. In beiden Teilen ist die Geschwindigkeit der Teilchen der sich entsprechenden Produkte Radium C und Thorium C bedeutend grösser als die der α-Teilchen der übrigen Produkte. A. Becker.

1386. Meitner, L. — „*Über die Absorption der α- und β-Strahlen.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 588—590, 1906.

Es wird mit Hilfe des Blattelektroskops die Leitfähigkeit gemessen, welche die von Thorium B ausgehenden α- und β-Strahlen der Luft mitteilen, nachdem sie eine variable Anzahl dünner Metallblättchen passiert haben. Daraus wird die Grösse der Absorption der beiden Strahlensorten abgeleitet, indem für dünne Schichten die Werte der β-Strahlen durch Extrapolation aus den bei dickeren Schichten erhaltenen Daten, wo die β-Strahlung allein massgebend ist, abgeleitet werden. Auf diese Weise findet sich für die α-Strahlung, dass der Absorptionskoeffizient eine Funktion der Dicke ist, indem er mit der Dicke der durchstrahlten Schicht wächst, für schwere Metalle anscheinend rascher, für leichte langsamer. Das von Bragg angegebene Gesetz, dass die Absorption angenähert proportional sei der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht, scheint sich zu bestätigen. Die maximale Reichweite der α-Strahlen in der Luft findet sich zu 6,3 cm in Übereinstimmung mit Angaben von St. Meyer und E. von Schweidler.

Bei den β-Strahlen scheint der Absorptionskoeffizient mit zunehmender Metalldicke abzunehmen, was offenbar nur so zu erklären ist, dass hier die Sekundärstrahlung merklich ins Spiel tritt, die wohl bei grösserer Dicke in grösserem Masse erscheint. Da über den Einfluss dieser Strahlung keine besonderen Untersuchungen angestellt sind, so kann auch über die Beziehung zwischen Absorptionsgrösse der β-Strahlung, Schichtdicke und Dichte der betreffenden Substanz nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Analoge Versuche mit den Strahlen von Aktinium B sollen später veröffentlicht werden. A. Becker.

1387. Greinacher, H. — *„Über eine an dünnen halbleitenden Schichten beobachtete Erscheinung."* Ann. d. Phys., Bd. 18, p. 1020—1030.

Der Verf. hat beobachtet, dass dünne Schichten aus P_2O_5 oder gchellack zwischen Metallbelegungen durch eine an die Belegungen Sebrachte Potentialdifferenz aufgeladen werden können und dass sie danach die Ladung wieder langsam abgeben. Es handelt sich dabei offenbar um Rückstandserscheinungen; Verf. glaubt aber, dass ihr Auftreten an eine, wenn auch sehr geringe, Leitfähigkeit des Dielektrikums gebunden sei.

A. Becker.

1388. Fischer, H. — *„Über die elektrostatischen Spannungszeiger. Eine experimentelle Untersuchung über den Einfluss der Lade- und Entladezeit auf die Angaben der Elektrometer."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 376—380, 1906.

Der Verf. weist auf die übrigens wohl bekannte Tatsache hin, dass die Angaben elektrostatischer Spannungsmesser, wie der Elektroskope und Quadrantelektrometer, nicht unabhängig sind von der Ladezeit und der Wechselzahl, wie nach der Theorie erwartet werden muss. Er sieht die Ursache hiervon in dem Vorhandensein von Isolierstoffen, welche eine Streuung der elektrischen Kraftlinien, d. h. eine Abweichung derselben vom gewünschten Wege hervorrufen würden, und sucht die Störung zu vermeiden durch möglichstes Beseitigen isolierender Körper oder durch Abdecken derselben mit Metallschirmen oder Drahtnetzen.

A. Becker.

1389. Benischke, G. — *„Die Abhängigkeit elektrostatischer Spannungszeiger von Wechselzahl und Wellenform."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 525 bis 526, 1906.

Die vorliegende Mitteilung enthält einige Bemerkungen zu der oben besprochenen Arbeit. Die Ursache der auftretenden Abweichungen in den Angaben der Spannungszeiger von dem theoretischen Ergebnis liegt zum Teil in den Isolierstoffen, zum Teil aber auch in einem Drehmoment, das unmittelbar von der Ausströmung der hochgespannten Elektrizität aus dem beweglichen Flügel herrührt. Die von den Isolatoren kommenden Abweichungen beruhen aber nicht, wie oben angenommen wird, auf der Streuung der elektrischen Kraftlinien, deren Unterschied bei Gleichstrom und Wechselstrom nur sehr gering ist. Der Grund der Abweichungen liegt vielmehr in den rückständigen Ladungen der Isolatoren, die von der Ladungszeit oder Wechselzahl abhängen. A. Becker.

1390. Thwing, Ch. B. — *„Messungen des inneren Temperaturgradienten bei gewöhnlichen Substanzen."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 522—525, 1906.

Da viele Metalle und andere Substanzen neuerdings als radioaktiv angesehen werden, so ist zu erwarten, dass ihre Temperatur in ähnlicher

Weise, wie dies für Radium längst erkannt ist, um einen kleinen Betrag grösser ist als die Temperatur ihrer Umgebung. Der Unterschied wird allerdings bei der äusserst geringfügigen Radioaktivität dieser Stoffe ausserordentlich klein sein, so dass nur die empfindlichsten Messungen ihn feststellen könnten. Derartige Messungen hat Verf. ausgeführt, und er glaubt aus seinen Beobachtungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass tatsächlich eine kleine Eigenwärme dieser Stoffe bestehe. Er benutzt ein Eiskalorimeter mit einem freien Innenraum von 17 cm Durchmesser und 25 cm Höhe und bringt in diesen zwei gleiche Zylinder von 10 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe aus der zu untersuchenden Substanz. Die beiden Zylinder werden mit ihrer Basis übereinander gelegt und nur getrennt durch einen Glimmerring, auf dem 116 Nickel-Eisenthermoelemente radial aufgelegt sind. Wenn sich die Anordnung mehrere Stunden unberührt im Kalorimeter befindet, hat die Oberfläche der untersuchten Zylinder genau die Temperatur des Kalorimeters angenommen, ihr Inneres aber, speziell der Ort, wo sich die Thermoelemente befinden, besitzt eine durch die Wärmeentwickelung hervorgerufene erhöhte Temperatur, die das mit den Elementen verbundene D'Arsonvalgalvanometer anzeigt. So findet sich für Aluminiumoxyd die grösstbeobachtete Temperaturerhöhung von 0,000308°, für Blei nur 0,000059° und für Marmor der kleinste Wert 0,000015°. Daraus lässt sich der Temperaturgradient pro Zentimeter für die einzelnen Substanzen berechnen. Er ist ausserordentlich klein und beträgt z. B. für Aluminiumoxyd 0,000103°, für Blei 0,000020°, für Eisen 0,000011°, für Marmor 0,000005°. Verf. glaubt, dass dies Ergebnis durch Fehlerquellen nur um einige Prozent gefälscht sei, er stellt aber weitere Beobachtungen in Aussicht. Die Genauigkeit der Temperaturmessung wird auf 0,0000055° angegeben. A. Becker.

1391. Chella, S. — „*Messung des inneren Reibungskoeffizienten der Luft bei niedriger Temperatur.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 546—548, 1906.

Der Verf. teilt Messungen des Koeffizienten der inneren Reibung für Temperaturen zwischen + 20° und — 145° mit, die er mit Hilfe des kürzlich von ihm beschriebenen Apparates kleiner Dimension ausgeführt hat. Das Versuchsgefäss befand sich in einem Temperaturbad aus Petroläther, das benutzte Kältemittel war flüssige Luft, und die Ermittelung der Temperatur geschah mittelst zweier Kupfer-Konstantan-Thermoelemente. Es findet sich eine ausserordentlich starke Abnahme des Reibungskoeffizienten mit sinkender Temperatur. Der bei + 19° zu 0,000 191 bestimmte Wert beträgt bei 0° noch 0,000 188, bei — 60° 0,000 133, bei — 115° 0,000 059 und bei — 145° nur 0,000 024. A. Becker.

Stöchiometrie.

1392. Guye, Ph. A. et **Ter-Gazarian**, G. — „*Poids atomique de l'argent.*" C. R., t. 143, p. 411—413, 1906.

Après une révision générale de tous les résultats obtenus on constate qu'en de fonction la determination ne s'appuir que sur deux rapports atomiques deduits l'an de l'analyse du chlorate de potasse, l'autre de celle du chlorate d'argent. En tenant compte des impurités inévitables dans ces deux sels et en recalculant tous les résultats on trouve que le poids atomique de l'argent doit être abaissé de 107,93 à 107,89 (en chiffre rend à 107,9). C. Marie.

1393. Bakker, G. — „*Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes und die Abweichung vom Pascalschen Gesetz in der Kapillarschicht.*" Ann. d. Phys. (4), Bd. 20. p. 981—994, 1906.

James Thomson*) betrachtete die beiden Kurven, welche resp. die existenzfähigen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes darstellen, als Teile einer einzigen Kurve.

Betrachtet man den Druck p als die Differenz zwischen zwei Kräften verschiedener Natur (thermischer Druck und Kohäsion), so geben also die Ordinaten der Kurve von Thomson für die zugehörigen Dichten oder spez. Volumina die Differenz zwischen dem thermischen Druck und der Kohäsion, wenn man die Werte dieser Grössen ausserhalb der existenzfähigen Phasen extrapoliert. Der Schnittpunkt der physischen und theoretischen Isotherme bedeutet also, dass für diesen Punkt der Kurve die Differenz zwischen thermischem Druck und Kohäsion wider den Dampfdruck gleich geworden ist. Die zugehörige Phase ist indessen eine physische Unmöglichkeit. Darum fragt Verf. sich, ob es bei einer bestimmten Temperatur keine stabilen (physischen) Zustände gibt, deren Eigenschaften die Eigenschaften der existenzfähigen Phasen der Flüssigkeit einerseits und die des Dampfes anderseits stetig verknüpfen. Er zeigt nun, wie dies wirklich möglich ist mit Hilfe der Eigenschaften der Kapillarschicht und wie bei dieser Auffassung die Isotherme aussieht.

Nach einer Besprechung der Arbeiten von Stefan, Fuchs, Rayleigh und van der Waals, bemerkt Verf., dass diese Arbeiten nach einer Seite hin unvollständig sind. So fand er z. B.**) für die Kohäsionen bzw. senkrecht und parallel der Oberfläche der Kapillarschicht verschiedene Werte und zeigte,***) dass die Differenz dieser Werte gerade den Ausdruck gab, welchen Rayleigh für die Kapillarkonstante von Laplace entwickelte. Fasst man mit Stefan, Fuchs, Rayleigh und van der Waals den thermischen Druck auf als einen Druck, welcher unabhängig von der Richtung ist, so ist selbstverständlich für einen bestimmten Punkt der Kapillarschicht der absolute Wert der Differenz zwischen den Kohäsionen in zwei verschiedenen Richtungen gleichwertig mit dem der hydrostatischen Drucke. Auf diese Weise fand Verf. für die Differenz zwischen den hydrostatischen Drucken p_1 und p_2 in einem bestimmten Punkt der Kapillarschicht bzw. in einer Richtung senkrecht und parallel der Oberfläche der Schicht:

$$p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

wo f die Konstante der Potentialfunktion

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

der Kräfte zwischen den Volumelementen ist.

Da im Innern einer homogenen Phase der Druck in einem bestimmten Punkt unabhängig von der Richtung ist und also das Gesetz von Pascal gilt, nennt Verf. die Differenz zwischen dem Maximum- und Minimumwert der hydrostatischen Drucke in einem Punkt der Kapillarschicht: die Abweichung von dem Pascalschen Gesetz.

---

*) James Thomson, Proc. of the Roy. Soc., 1871, No. 130.

**) Konink. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, ordentl. Versamml. Nov. 1899.

***) ZS. f. physik. Chem., 33, p. 499, 1900.

Gleichung (1) sagt deshalb aus:

Die Abweichung von dem Pascalschen Gesetz in einem Punkt der Kapillarschicht ist dem Quadrat der Intensitst der Kohäsionskräfte proportional.

Da nun weiter das Integral dieser Abweichungen für die verschiedenen Punkte der Kapillarschicht:

$$\int_1^2 (p_1 - p_2) dh$$

gerade die Kapillarkonstante von Laplace darstellt, so erhält der Verf. weiter den Satz:

Die Kapillarkonstante von Laplace kann betrachtet werden als die totale Abweichung von dem Pascalschen Gesetz in der Kapillarschicht.

In den Ann. der Phys., 21, p. 62, Fig. 8, 1906, hat Verf. durch eine Kurve den Zusammenhang zwischen dem Druck p_2 (also parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) und dem spez. Volumen $v = \frac{1}{\varrho}$ (ϱ = Dichte) für den betrachteten Punkt dargestellt. Dieser Fig. 8 entnimmt er nun die Kurve HUWVK der hier gezeichneten Abszisse der Fig. 1, gibt hier zwischen H und K die spez. Volumina $v = \frac{1}{\varrho}$ der verschiedenen Punkte in der Kapillarschicht.

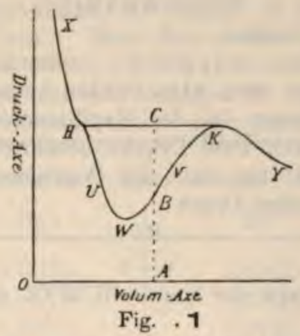


Fig. 1

Für die Flüssigkeit (Kurve XH) und für den Dampf (Kurve KY) gilt das Pascalsche Gesetz, und es kann der Zustand durch einen Druck angegeben werden. Zwischen H und K (HCK ist die gewöhnlich betrachtete phys. Isotherme) sind zwei Drucke nötig, um den Zustand in einem Punkt der Kapillarschicht anzugeben. Ist z. B. OA das spez. Volumen für einen bestimmten Punkt in der Kapillarschicht, so ist AC ($= p_1 =$ Dampfdruck) der Druck in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Schicht, während AB den Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche darstellt. BC ist also die Abweichung vom Pascalschen Gesetz für diesen Punkt.

Aus diesen Betrachtungen erhält Verf. nun eine neue Auffassung für die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Er betrachtet n. l. eine gravitierende kugelförmige sich selbst überlassene Flüssigkeitsmasse von der Dimension eines Planeten, umgeben von einer Dampfatmosphäre und bei einer bestimmten Temperatur*) unterhalb der kritischen.

*) Man denke sich die ganze Masse in einem kugelförmigen, zu der Flüssigkeit konzentrischen Gefäss, welches die Wärme nicht leitet.

In der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche hat der Druck den Wert p_1 des gesättigten Dampfdruckes bei der betrachteten Temperatur. Im Innern der Flüssigkeit nach dem Mittelpunkt hin wird der Druck sehr gross. (Wenn der Einfachheit wegen für die Berechnung die Dichte der Flüssigkeit als eine Konstante betrachtet wird, so ist dieser Druck im Mittelpunkt:

$$p = \frac{3}{8\pi f} g^2 + \text{Dampfdruck}$$

an der Oberfläche der Flüssigkeit, wenn bzw. f die Gravitationskonstante und g die Beschleunigung der Gravitation an der Oberfläche der Flüssigkeit darstellen.)

Für Punkte dagegen in dem Dampf immer mehr von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt, wird der Druck immer kleiner um fast bis Null abzunehmen.

In der Schicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf (in der Kapillarschicht) hat, wie schon bemerkt worden ist, das Pascalsche Gesetz keine Geltung und es muss der Zustand durch zwei Drucke angegeben werden. Da nun die Dicke der Kapillarschicht bis in die Nähe der kritischen Temperatur eine Grösse von der Ordnung 10 Millimikron ist, so kann der Druck p_1 senkrecht zu der Oberfläche dieser Übergangsschicht als eine Konstante betrachtet werden. Das heisst, die verschiedenen Zustände der betrachteten Masse können völlig durch die Kurve

$$XH \left\{ \begin{matrix} HCK \\ HUWBVK \end{matrix} \right\} KY$$

der Fig. 1 beschrieben werden.

Fig. 1 stellt also eine physische Isotherme dar, d. h. eine Isotherme ohne theoretische Stücke, denn alle Punkte zwischen H und K korrespondieren mit stabilen Phasen in der Kapillarschicht. Die Zustände dieser Phasen müssen aber durch zwei Drucke beschrieben werden.

Zum Schluss wird der van der Waalschen Zustandsgleichung die Formel für den thermischen Druck

$$\frac{RT}{v-b}$$

entnommen und die Gestalt der Kurve HUWVK durch Rechnung bestimmt.

Autoreferat.

1394. Amagat, E. H. — *„Sur quelques points relatifs à l'étude des chaleurs spécifiques et l'application à celles-ci de la loi des états correspondants"* C. R., t. 142, p. 1303—1309, 1906.

La chaleur spécifique à volume constant, lorsqu'on suit une isotherme, subit une discontinuité à chaque intersection de cette isotherme avec la courbe de saturation.

On trouvera dans le mémoire les valeurs de ces discontinuités pour un certain nombre de température.

I. Conformément aux formules on voit d'abord que la chaleur spécifique normale est toujours plus petite que celle de seconde espèce; on constate de plus que si, partant de l'étant gazeux à zéro, on suit la courbe de saturation, la discentinuite va toujours en diminuant, mais sans s'annuler en passant par le point critique.

II. Pour le point critique en particulier, le fait de savoir si la discontinuité y conserve une valeur finie revient à résoudre l'indétermination relative à ce point. On trouvera dans le mémoire la solution proposée par M. Raveau pour cette question.

III. Des calculs approximatifs montrent que jusque vers 20 ou 25° la chaleur spécifique normale à saturation est plus grande pour la vapeur que pour le liquide comme pour les chaleurs spécifiques de seconde espèce, mais au dela de cette température il est possible que l'inverse se produise.

IV. La chaleur spécifique sous pression constante à saturation est plus grande pour le liquide que pour la vapeur; la différence croit avec la température, c'est-à-dire en se rapprochant du point critique.

V. On a montré précedemment que la loi des états correspondants n'est pas applicable aux chaleurs spécifiques. Pour celles ci on démontre que pour deux fluides suivant la loi des états correspondants, en des points correspondants les excès des chaleurs spécifiques moléculaires sur les valeurs limites qu'ont celles-ci à l'état de gaz parfait, sont égaux; par suite si les fluides considérés ont même chaleur spécifique moléculaire à l'état de gaz parfait, en des points correspondants leurs chaleurs spécifiques moléculaires seront égales. Ce sera par exemple le cas de gaz simples biatomiques suivant la loi des états correspondants, et en général des fluides de même complexité moléculaire; les fluides d'un même groupe étant du reste ceux auxquels il est le plus probable que la loi des états correspondants puisse s'appliquer.

C. Marie.

1395. Cantoni, H. et **Basadonna,** M. — „*Sur la solubilité des malates alcalino-terreux dans l'eau.*" Bull. Soc. chim., (3), t. 35, p. 727—737, 1906.

De ce mémoire nous pouvons extraire les valeurs suivantes obtenues par interpolation au moyen des valeurs expérimentales.

t	Grammes de malate dissous dans 100 cc. de solution		
	Ca	Ba	Sn
20	0,9075	0,8825	0,4475
25	0,8570	0,9012	0,5500
30	0,8350	0,9027	0,7525
35	0,8240	0,8952	1,0363
40	0,8160	0,8965	1,3850
45	0,8117	0,9092	1,7425
50	0,8090	0,9415	2,0980
55	0,8056	0,9810	2,4595
60	0,8045	1,0108	2,8212
65	0,8012	1,0310	3,1475
70	0,7952	1,0409	3,3598
75	0,7750	1,0430	—
80	0,7542	1,0437	—
85	0,7432	—	—
90	0,7400	—	—

C. Marie.

1396. Malfitano, G. — „*Sur la pression osmotique dans le colloïde hydrochloroferrique.*" C. R., t. 142, p. 1418—1421, 1906.

Les faits expérimentaux montrent que

1. la pression ou mieux la force d'expansion qui se manifeste dans

les solutions concentrées de colloïde hydrochloroferrique, séparées par une membrane semiperméable du liquide intermicellaire, ne paraît pas liée à la mobilité des micelles;
2. cette force d'expansion apparaît limitée;
3. elle dépend de la quantité d'électrolyte sur retenue par les micelles et de celle qui se trouve libre dans le liquide intermicellaire.

Les phénomènes peuvent être envisages de la façon suivante: les micelles restent uniformement dispersées dans le liquide par la répulsion qu'elles exercent les unes sur les autres, grâce à la charge de l'ion H qu'elles tiennent englobé et aussi par l'attraction de l'ion Cl qui les accompagne; naturellement cet état ne subsiste qu'autant que le couple HCl qui fait partie du colloïde peut restes dissocié. La micelle tend à occuper un volume donné du liquide qui est en rapport direct avec sa richesse en Cl et en rapport inverse avec celle du liquide intermicellaire. Si par filtration au travers d'une membrane semi-perméable, on diminue le volume occupé par la micelle une pression se manifeste et celle-ci, pareillement à ce qui se produit dans un ressort tendu, augmente plus rapidement que la diminution de volume ne comporterait si l'on avait affaire à des unités physiques comme les ions on les molécules qui agissent par leur force cinétique. Les résultats cryoscopiques confirment cette manière d'envisager les faits.

Voir au sujet de cette note la travail de Duclaux (C. R., t. 140, p. 1544, 1905). C. Marie.

1397. Massoulier, P. — *„Sur la relation qui existe entre la résistance électrique et la viscosité des solutions électrolytiques.“* C. R., t. 143, p. 218—220, 1906.

Étude des conductibilités et des viscosités d'un certain nombre de solutions de KCl contenant soit de la glycérine soit du sucre. L'auteur constate qu'il n'y a pas proportionalité entre la résistance et la viscosite; le produit C. V. des conductibilités par les viscosités pour uu même électrolyte (KCl) et une même substance non-électrolyte (glycérine) ne varie que peu.

Ces expériences préliminaires seront continuées. C. Marie.

1398. Chéneveau, C. — *„Sur l'indice de réfraction des corps dissous dans d'autres dissolvants que l'eau.“* C. R., t. 142, p. 1520—1522, 1906.

La quantité $\triangle$ différence entre l'indice de la dissolution et l'indice de l'eau est sensiblement proportionnelle à la concentration c (en grammes par litres).

Les mesures effectuées en employant d'autres solvants que l'eau et des corps comme LiCl, $CaCl_2$, $SnCl_2$, $MgCl_2$ etc. ont montré que cette relation est vraie également pour les solvants autres que l'eau.

(Les chiffres pour le LiCl dans l'eau et différents alcools sont tous compris entre 340 et 353 pour des concentrations qui oscillent entre 43,4 et 0,26).

On constate de plus que l'on peut tenir compte dans le calcul de l'influence d'un second solvant, l'eau par exemple difficile à écarter dans certains cas, et en général on peut énoncer cette proposition que l'influence exercée par la solution sur la propagation de la lumière est sensiblement égale à la somme des actions exercées par chacun des corps qui la constituent. C. Marie.

Chemische Mechanik.

1399. Pavlow, P. — „*Über die Bedingungen der Bildung von Kristallen verschiedener Form in einem flüssigen Medium.*“ ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 120—157, 1906.

Betrachtungen allgemeiner Natur über den Einfluss der Zusammensetzung der Lösung, des Druckes der Temperatur auf die Form der Kristalle vom thermodynamischen Standpunkte. D'Ans.

1400. Brönsted, J. N. — „*Studien zur chemischen Affinität. II.*“ D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7 R., Nat. og matem. Afd. II, p. 301 bis 365, und ZS. f. physik. Ch., Bd. 56, p. 645—685, 1906.

Die früher entwickelten Beziehungen zwischen Wärmetönung und Affinität (dies. Centralbl., I, No. 1490) wurden in dieser Arbeit erweitert und durch die graphische Darstellung verdeutlicht. Es wurde gezeigt, das der Umstand, dass die Wärmetönung bei einer bestimmten Temperatur durch den Nullwert geht, gewöhnlich das Auftreten zweier Umwandlungspunkte oder Nullpunkte der Affinität in sich schiesst. Ferner, dass die Affinität aus der Kurve der Wärmetönung bis auf eine Konstante, „die Affinitätskonstante“ zu berechnen ist.

Die Theorie wurde zunächst auf Lösungsvorgänge geprüft, und es wurde elektrometrisch die Lösungsaffinität des Chlorbleis und des Chlorkaliums ermittelt. Für den erstgenannten Stoff sind die differentialen Affinitäten A nebst den entsprechenden Lösungswärmen U, beide in Kal. ausgedrückt, in Tabelle 1 verzeichnet. A_1 und U_1 beziehen sich auf Lösungen der Konzentration $\gamma = 0{,}0530$ Grammäquivalente im Lit., für A_2 und U_2 ist die entsprechende Zahl 0,0197.

Tabelle 1.

t	U_1	A_1	U_2	A_2
0	— 3888	— 88	— 3688	+ 515
10	3628	+ 48	3413	665
20	3368	175	3138	807
30	3108	294	2863	940
40	2848	406	2588	1065
50	2588	509	2313	1180
60	2328	604	2038	1288
70	2068	691	1763	1387
80	1808	770	1488	1477
90	1548	840	1213	1560
100	1288	902	938	1633

Die Lösungswärme des Chlorkaliums wurde mittelst einer kalorimetrischen Kompensationsmethode gemessen, und es wurden bei der Konzentration $\gamma = 0{,}2770$ folgende Werte für die differentiale Wärmetönung gefunden:

Tabelle 2.

t	U
19,71	— 4391
25,04	— 4213
30,05	— 4046
40,33	— 3668

Mittelst dieser Zahlen berechnet man die in Tabelle 3 unter A′ verzeichneten Werte der Lösungsaffinität, während unter A die direkt gemessenen angeführt sind:

Tabelle 3.

t	A	A′
0°	2598	(2598)
14,2	2944	2985
30,1	3291	3388
45.2	3615	3745
60,2	3929	4077
76,0	4239	4462
90,3	4475	4679

Ferner wurde die Bedeutung der Theorie für Schmelzvorgänge und allotrope Umwandlungen erwähnt, und es wurden einige Bestimmungen der Schmelzaffinität durch Löslichkeitsmessungen ausgeführt.

Chem. Lab. d. Univ., Kopenhagen.

Autoreferat.

1401. Benedicks, Carl. — „*Über das Gleichgewicht und die Erstarrungsstrukturen des Systems Eisen-Kohlenstoff.*" Metallurgie, III, 393—395, 425—441, 466—476, 1906.

Seit dem Erscheinen im Jahre 1900 der wichtigen Arbeit Roozebooms „Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre" ist das Interesse für diesen Gegenstand ein ausserordentlich lebhaftes gewesen. Von mehreren Seiten wurde darauf hingewiesen, dass das Diagramm Roberts-Austens, wie es von Roozeboom modifiziert wurde, und zwar seine Annahme einer Umwandlung bei etwa 1000°:

Mischkristalle + Graphit = Zementit . . . . (1)

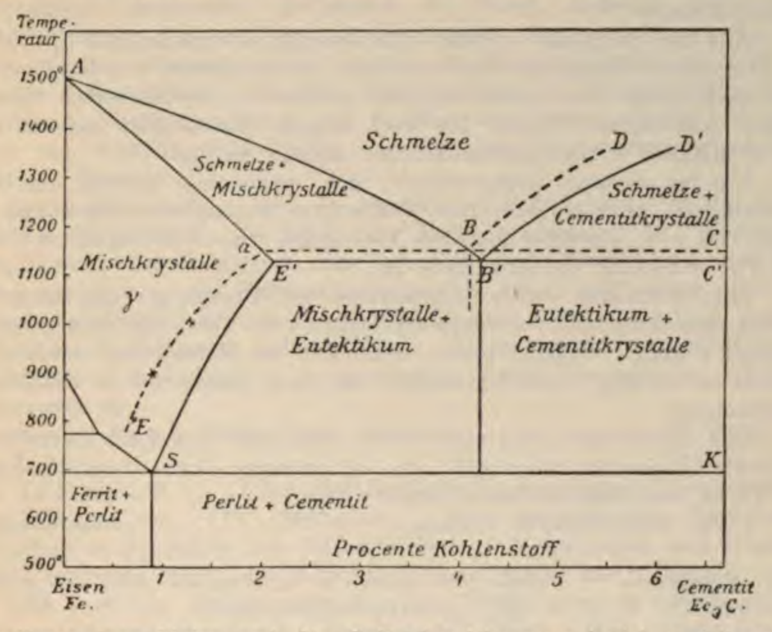
der Erfahrung nicht entspricht. Doch wurde bisher keine neue Modifikation des Diagramms dargestellt, die als einwandsfrei allgemein anerkannt wurde, und die allgemeine Meinung scheint die zu sein, dass die experimentellen Arbeiten nicht ausführlich genug sind, um eine Entscheidung zu erlauben.

In vorliegender Arbeit gibt Verf. eine ausführliche, möglichst vollständige Durchmusterung aller Arbeiten, die für diese Frage wichtig sind und glaubt zeigen zu können, dass unter Hinzuziehung einiger älteren, unbeachteten Arbeiten unsere jetzigen experimentellen Kenntnisse genügen zur einwandsfreien rationellen Darstellung des Diagramms in seinen Hauptzügen. Folgende Punkte sind besonders zu beachten:

Thermodynamischen Prinzipen gemäss wird nach (1) vorausgesetzt, dass der Zementit (Fe_3C) eine exothermische Verbindung darstellt. Indessen zeigen besonders deutlich die direkten thermochemischen Bestimmungen Troost & Hautefeuilles und Campbells, sowie Moissans Synthese des Zementits, dass dieser Körper endothermisch, auch bei niederen Temperaturen metastabil ist (nicht wie Roozeboom in Ermangelung genauer Daten annahm, stabil). Die chemisch-metallurgische Erfahrung bestätigt diese Tatsache (die auch nunmehr Roozeboom geneigt ist anzunehmen).

Es muss also das Diagramm Roozebooms, wie einige Autoren schon bemerkt haben, insoweit verändert und vereinfacht werden, als die Linie (EFH), welche die somit unmögliche reversible Reaktion (1) repräsentieren sollte, unbedingt weggeschafft wird. Der einzigen Tatsache, die als Stütze für diese Linie angeführt worden ist, kann ungezwungen eine andere, viel wahrscheinlichere Deutung gegeben werden.

Man bekommt also, als zur Zeit richtigsten Ausdrucks unserer Kenntnisse über das System Eisen-Kohlenstoff, folgendes Diagramm:



Die vollgezogenen Linien und die Gefügebezeichnungen beziehen sich auf das metastabile Gleichgewicht; die gestrichenen Linien gehören nur dem stabilen Gleichgewicht.

Nötig ist es, worauf neuerdings Heyn hinwies, genau zu unterscheiden zwischen dem metastabilen System Eisen-Zementit (Stahl, weisses Roheisen) und dem stabilen System Eisen-Graphit (graues Roheisen); beiden kommen besondere Kurven zu.

Angestellt wurde auch eine Reihe neuer metallographischer Beobachtungen; die dem metastabilen System angehörigen Erstarrungsstrukturen bestätigen vollauf die Forderungen des Diagramms: der Kurve AB′ entspricht eine mit dem Kohlegehalt abnehmendes Auskristallisieren von tannenbaumförmigen Mischkristalldendriten; der Kurve B′D′ entspricht in den Gefügebildern das Vorkommen von dünnen Zementitplatten, wie sie in Mn-haltigen Fe-C-Mischungen („Spiegeleisen") öfters beobachtet wurden. Mn führt nämlich eine sehr bedeutende Stabilisation des Zementits herbei (Mn-Carbid gehört zu den „stabilsten Körpern der Mineralchemie"), aber auch ohne Mn können diese Zementitkristalle beibehalten werden, wenn Si, das die Zersetzung des Zementits katalytisch beschleunigt, sorgfältig ausgeschlossen wird.

Der Linie E′B′C′ entspricht eine deutliche eutektische Erstarrungsstruktur. Der metastabile eutektische Punkt B′, der früher bei etwa 5,25 % C. eingezeichnet war, ist auf etwa 4,20 zu verlegen.

Die dem stabilen System zukommenden Erstarrungsstrukturen sind schwieriger festzustellen; in sehr langsam erstarrten, sehr kohlereichen Mischungen dürfte es doch dem Verf. gelungen sein, die der stabilen Kurve BD entsprechenden Graphitkristalle und die dem Punkt B entsprechende eutektische Mischung von Graphit und Mischkristallen nachzuweisen.

Der eutektische Punkt B konnte nicht näher festgestellt werden, seine Lage, notwendig links von B', dürfte vorläufig bei etwa 4 % angenommen werden können.

Aus der Schmelze scheidet sich zunächst das metastabile System aus; bei langsamer Abkühlung und besonders in Gegenwart vom Katalysator Si wird auch direkt das stabile System gebildet. Aus derselben Schmelze können, wie Beobachtungen des Verf. zeigen, gleichzeitig sowohl stabile wie metastabile Erstarrungsstrukturen erhalten werden.

Um bei niederen Temperaturen das metastabile System ins stabile überzuführen, ist nötig bei einer Temperatur auszuglühen, wo ein beträchtlicher Teil des Zementits ungelöst vorkommt, was z. B. bei einem C-Gehalt von 2 % schwierig durchzuführen ist.

Mikrographisch wurde schrittweise der Übergang vom metastabilen System (mit Zementit) ins stabile System (mit als Temperkohle bezeichnetem Graphit) verfolgt; dieser Prozess, technisch als Herstellung schmiedbaren Gusseisens wichtig, verläuft nunmehr mit dem Diagramm in völliger Übereinstimmung.

Das modifizierte Diagramm weist keine Diskrepanz mit irgendwelchen bekannten Tatsachen mehr auf; nur zur genauen Feststellung des Verlaufs der Kurve sind neue Untersuchungen nötig.

Chem. Univ.-Laborat. Upsala. Autoreferat.

1402. Briner, E. — „*Étude des équilibres hétérogènes sous des pressions variables.*" C. R., t. 142, p. 1214—1217, 1906.

Description d'un appareil permettant d'étudier les réactions entre gaz donnant lieu à la formation d'un liquide ou d'un solide et de rechercher l'influence des variations de pression et de température sur ces réactions. On trouvera le croquis de l'appareil au mémoire, il contient en outre quelques considérations mathématiques générales sur l'équilibre impossibles à résumer. C. Marie.

1403. Briner, E. — „*Equilibres hétérogènes: formation du chlorure de phosphonium, du carbamate et du sulfhydrate d'ammonium.*" C. R., t. 142, p. 1416—1418, 1906.

Cette note se rattache aux considérations théoriques publiées précédemment (C. R., t. 142, p. 1214): l'auteur y étudie les équilibres suivants

$$(HCl + PH_3),\ (CO_2 + 2\,NH_3),\ (NH_3 + H_2S)$$

et montre que les tensions de dissociation calculées par ses formules et obtenues par l'expérience sont concordantes. C. Marie.

1404. Galeotti, G. — „*Über die Gleichgewichte zwischen Eiweisskörpern und Elektrolyten. (III. Mitteilung.) Löslichkeit des Globulins in Magnesiumsulfatlösungen. Einfluss der Temperatur.*" ZS. f. physiol. Chem., Bd. XLVIII, H. 6, p. 472—480, 1906.

Der Verf. beabsichtigte unter Anwendung der gewöhnlichen graphischen Methode das Problem vom Gleichgewichte in den Systemen Globulin, Wasser und Magnesiumsulfat zu lösen. Die feste Phase wird nur vom Eiweisskörper dargestellt. Für das $MgSO_4$ gibt es bei einer gegebenen Temperatur nur eine Lösung, die mit dem Globulinniederschlag und Magnesiumsulfatkristallen (Heptahydrat) im Gleichgewicht steht. Verf. hat ausserdem die Löslichkeit des Globulins bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die so bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Gleich-

gewichte in derselben Figur graphisch dargestellt, indem er auf einer senkrecht zu dem gewöhnlichen Dreieck stehenden Achse die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Isothermen in einem Abstande aufeinander setzte, die dem auf dieser Achse aufgetragenen Temperaturintervallen entsprach. Durch Vereinigung der Kurven zu Flächen konstruiert Verf. mit Hilfe von 3 Isothermen: 10°, 25°, 40° innerhalb des Temperaturenprismas eine Fläche, welche graphisch das Problem des Gleichgewichts für jedes System von Globulin, H_2O, $MgSO_4$ und für jede Temperatur zwischen 10 bis 40° C. löst.

Serumglobulin löst sich in verdünnten $MgSO_4$-Lösungen in immer grösseren Proportionen, je höher die Salzkonzentration ist. Wenn die $MgSO_4$-Lösung der Sättigung nahe ist, fällt das Globulin aus und diese Fällung hängt von der Salzkonzentration ab. Man darf daher nicht von fraktionierten Globulinfällungen sprechen, in dem Sinne, dass man dadurch verschiedene Globulinarten isolieren kann. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Globulins in verdünnten $MgSO_4$-Lösungen zu, in konzentrierteren ab.

(Inst. f. allgem. Path., Univ. Neapel.) H. Aron.

1405. La Franca, S. — „*Über die Gleichgewichte zwischen Eiweisskörpern und Elektrolyten.* (*IV. Mitteilung.*) *Ionenkonzentration und Ionengiftigkeit in Systemen von Eiweisskörpern, Metallsalzen und Wasser.*" ZS. f. physiol. Chem., Bd. XLVIII, H. 6, p. 481—488, 1906.

Der Verf. hat die Konzentration der Metallionen in eiweisshaltigen Schwermetallsalzlösungen wie Eieralbumin, $CuSO_4$, H_2O; Serumalbumin, $HgNO_3$, H_2O; Eieralbumin, $AgNO_3$, H_2O durch Messung einer Konzentrationskette, die einerseits aus der Versuchslösung und anderseits aus einer titrierten Lösung desselben Salzes bestand, nach der Poggendorf-Ostwaldschen Methode bestimmt.

Die Eiweisskörper schränken die elektrolytische Dissosiation der untersuchten Metallsalze erheblich ein, die Konzentration der Metallionen ist in diesen Lösungen eine äusserst geringe.

Versuche über die Giftwirkung solcher Eiweiss-Metallsalzlösungen auf Paramäzien und Typhusbazillen lassen vermuten, dass die vorhandenen Metalle ihre toxische Wirkung nur dann entfalten, wenn sie sich im Ionenzustande befinden.

(Inst. f. allg. Path. d. Univ., Neapel.) H. Aron.

1406. Herzog, R. O. — „*Über die Geschwindigkeit der Fermentreaktionen. (III. Mitteilung.)*" ZS. f. physiol. Chem., Bd. XLVIII, p. 365—375, 1906.

Es werden die Gleichungen von Bredig, Henri, Visser, Barendrecht, Euler u. a. diskutiert (im kurzen Referat nicht wiederzugeben) und gezeigt, dass zunächst keinerlei zwingende theoretische Gründe vorliegen von der direkten Anwendung der Nernst-Brunnerschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit an heterogenen Flächen für das Problem der fraglos in kolloidalen, also heterogenen Medien verlaufenden Fermentreaktionen abzugehen. Verf. hält an seiner Annahme fest, dass die Viskosität bei den heterogenen Reaktionen eine wesentliche Rolle spielt, was auch kürzlich durch Versuche Bredigs bestätigt wurde. Trotzdem will Verf. nach Kenntnis neuerer Versuche (in Gemeinschaft mit Becker und Kasarnowski), der auf Grund dieser Anschauung entwickelten Formel die theoretische Be-

deutung nehmen und sie nur als Interpolationsformel ansprechen. Es hat sich nämlich zeigen lassen, dass Zusätze verschiedener Zuckerarten, deren Durchflusszeiten fast gleich sind, zu Rohrzucker-Invertin und zu Maltose-Hefenmaltose die Geschwindigkeit nicht ebenso beeinflussen wie Glyzerinzusatz. Vor allem unterscheidet sich die Reaktion Maltose-Hefenmaltose wesentlich von der Reaktion Rohrzucker-Hefeninvertin dadurch, dass die Geschwindigkeit des Umsatzes der Quadratwurzel der Fermentmenge proportional ist.

(Chem. Inst. d. Techn. Hochsch., Karlsruhe.) H. Aron.

1407. **Sabatier,** P. et **Mailhe,** A. — *„Sur l'emploi des oxydes métalliques comme catalyseurs d'oxydation.“* C. R., t. 142, p. 1394—1395, 1906.

Simple note provoquée par le travail de MM. Matignon et Trannoy (C. R., t. 142, p 1210, 1906); les auteurs se réservent l'étude de l'oxydation par catalyse au moyen des oxydes métalliques. C. Marie.

Thermochemie.

1408. **Berthelot.** — *„Recherches sur la synthèse directe de l'acide azotique et des azotates par les éléments, à la température ordinaire.“* C. R., t. 142, p. 1367—1379, 1906.

De ce mémoire presqu'entièrement expérimental nous ne donnerons que quelques remarques d'ordre théorique qui en forment la conclusion.

La réaction fondamentale

$$N_2 + O_5 + H_2O + aq. = 2\,NO_3H \text{ étendu}$$

est exothermique et dégage $+ 28{,}6$ cal.

La réaction théorique entre corps gazeux

$$N_2 + O_5 + H_2O \text{ gaz.} = 2\,NO_3H \text{ gaz.}$$

dégagerait $+ 9{,}4$ cal.; la formation de l'acide azotique est donc exothermique.

L'effluve joue par suite dans sa formation à la température ordinaire, le rôle de déterminant ou catalysateur, sans fournir une énergie consommée au cours de l'accomplissement de la combinaison.

Il en est tout autrement de la combinaison directe de N et de O par l'arc ou l'étincelle soit avec production de bioxyde d'azote:

$$2\,N + 2\,O = 2\,NO \text{ qui absorberait } - 43{,}2 \text{ cal.};$$

soit avec production de gaz hypoazotique:

$$2\,N + 2\,O_2 = 2\,NO_2 \text{ qui absorberait } - 18{,}5 \text{ cal. vers } 200^0,$$

NO_2 étant formé seul ou à froid $- 3{,}4$ cal. et à cette température on aurait un mélange des deux composés inégalement condensés, tels que

$$NO_2 + {}^1/_2\,N_2O_4.$$

La réaction serait donc toujours endothermique au voisinage de la température ordinaire.

Quant à ce qui se passe réellement aux températures de l'arc ou de l'étincelle, il n'est pas possible de l'évaleur avec certitude, parce que nous ignorons quelles seraient les valeurs des chaleurs spécifiques des gaz simples ou composés à ces températures. Si l'on se conforme aux analogies, tirées de la connaissance générale des relations constatées entre les chaleurs spécifiques des gaz simples et celles des gaz composés, il semble que la chaleur absorbée dans la formation des oxydes de l'azote par leurs éléments doit croître en valeur absolue avec l'élévation de la température. Il est donc probable que cette formation, telle qu'elle est réalisée en fait par l'étincelle ou l'arc électrique, demeure endothermique, étant accomplie par

le concours des énergies électriques, étrangères au système atomique de ces éléments libres. Son caractère paraît dès lors essentiellement différent de celui de la formation de l'acide azotique par l'effluve, telle qu'elle est étudiée dans le présent mémoire.

Il en est de même de la formation des oxydes de l'azote, simultanée avec la combustion du carbone, du soufre ou de l'hydrogène; la réaction totale résultant de ces combustions et de la formation accessoire de petites quantités d'oxydes d'azote. Dès lors ce sont ces combustions qui fourniraient l'énergie consommée dans la dernière formation.

Le mot même de combustion, appliqué à l'oxydation de l'azote par l'électricité, est équivoque; car cette oxydation accomplie par une énergie étrangère et extérieure au système atomique avec absorption de chaleur, n'est nullement assimilable à la combustion fondamentale du carbone, du soufre ou de l'hydrogène.

On ne saurait trop insister, au point de vue de la mécanique chimique, sur cette différence essentielle qui existe entre la synthèse directe de l'acide azotique, opérée à basse température, et la formation des oxydes de l'azote aux températures élevées, avec ou sans concours de l'électricité.

C. Marie.

1409. Berthelot. — „*Sur la formation des combinaisons endothermiques aux températures élevées.*“ C. R., t. 142, p. 1452—1458, 1906.

On a cru pouvoir depuis quelques années conclure de certaines formules de thermodynamique que les combinaisons endothermiques devraient se produire sous l'influence des très hautes températures et devenir de plus en plus stables, tout en demeurant endothermiques, à mesure que ces températures sont plus élevées.

Cette hypothèse qui tendrait à faire admettre en chimie deux ordres opposés et inverses de stabilité n'est pas nécessaire ainsi que le montre l'étude des corps comme l'acetylène qui sont endothermiques, c'est-à-dire décomposables avec dégagement de chaleur en régénérant leurs éléments, tels qu'ils existent à la température ordinaire; mais qui sont au contraire formés avec dégagement de chaleur, c'est-à-dire exothermiques, lorsqu'ils se produisent à haute température.

Il en est de même de l'étude des combinaisons qui ont été données comme des exemples en faveur de l'hypothèse précédente; ces combinaisons sont l'eau oxygénée, l'ozone et deux oxydes de l'azote.

Pour l'eau oxygénée formée dans les combustions elle n'apparait que comme produit accessoire d'une formation principale d'eau ce qui rentre dans l'ordre des phénomènes courants de la Chimie et n'est qu'un cas particulier de cette loi générale en vertu de laquelle dans la combustion d'un corps dans l'oxygène il se forme toujours simultanément plusieurs oxydes différents.

Pour l'ozone et les oxydes de l'azote les résultats obtenus ne sont pas concluants et pour l'ozone en particulier, simple polymère de l'oxygène sa formation peut être rapprochée de celle constatée des polymères du carbone ou du soufre quand ceux-ci sont soumis à la combustion; pour les oxydes de l'azote leur formation dans les combustions peut s'expliquer facilement et la chaleur seule dans aucun cas n'a pu produire la combinaison de l'azote et de l'oxygène; il faut toujours faire intervenir soit des énergies chimiques simultanées empruntées à d'autres réactions, soit des énergies électriques (effluve, étincelle).

En résumé aucune observation exacte ne peut être mise en avant pour établir, en principe on en fait, que les très hautes températures soient

susceptibles de donner lieu à une renversement des affinités chimiques, en provoquant la formation directe des combinaisons endothermiques par simple échauffement; c'est-à-dire sans le concours simultané des énergies électriques ou chimiques. C. Marie.

1410. Muller, J. A. — *„Sur la chaleur de formation de l'acide carbonylferrocyanhydrique.“* C. R., t. 142, p. 1516—1518, 1906.

Chaleur de
combustion de $Fe(CO)(CN)_5H_3$, H_2O 809,8 cal. à volume constant.
808,9 „ à pression constant.
formation depuis les éléments — 48,6 „ + x

et x représente ici la chaleur d'hydratation encore inconnue mais très vraisemblablement inférieure à 20 calories; la chaleur de formation ainsi obtenue est donc plus faible que celle de l'acide ferrocyanhydrique — 122,0 cal. C. Marie.

Elektrochemie.

1411. Billitzer, J. — *„Zur Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen. (Bemerkungen zu einigen Versuchen der Herren J. C. Blake, H. M. Goodwin und R. B. Sosman.* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 192f.)“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 281—282, 1906.

Die genannten Autoren haben einige der Versuche des Verfs. zur Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen wiederholt und sind zu Ergebnissen gelangt, die z. T. von denen des Verfs. abweichen. Der Grund hiervon liegt in teilweiser Nichtbeachtung der Versuchsanordnung und Versuchsmodalitäten des Verfs., dessen mannigfach abgeänderte Versuche einen Irrtum seinerseits auszuschliessen scheinen. E. Abel.

1412. Kohlschütter, V. und **Müller,** R. — *„Über kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen.“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 365—377, 1906.

Die gelegentliche Beobachtung, dass die Aluminiumkathode eines Plückerschen Rohres in Argon lebhaft zerstäubte, während sie in H_2, N_2, He intakt blieb, führte die Verff. zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase auf die kathodische Verstäubung verschiedener Metalle. Die apparative Anordnung muss im Originale nachgelesen werden. Zur Untersuchung gelangten die Gase Wasserstoff, Helium, Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Für die Verstäubbarkeit der Metalle hat Crookes (Proc. Roy. Soc., 50 (1891), 88) eine Reihenfolge erhalten, in der die Verff. mit einzelnen durch die Schmelzbarkeit verursachten Abweichungen die Umkehrung der Spannungsreihe der Metalle zu erkennen glauben; auch wird auf das Phänomen des „Verstäubungsverzuges“ hingewiesen. Ausführlich mitgeteilte Versuchstabellen ergeben, dass Aluminium, wie bereits bemerkt, wohl in Ar, nicht aber in H_2, O_2, N_2 und He zerstäubt; die geringfügige Zerstäubung von Eisen und Kupfer erfährt in keinem der Gase eine wesentliche Erhöhung; bei Silber ist die Reihenfolge der Gase nach der Grösse der bewirkten Verstäubung geordnet, N_2, He, H_2, O_2, Ar; bei Gold He, H_2, N_2, O_2, Ar; Platin zerstäubt in He, H_2, Ar wenig, in N_2 und O_2 in höherem Grade.

Die Verfolgung der Gasdruckänderung während der Zerstäubung führt zu nicht einheitlichen Resultaten: bei Al, Cd und Fe steigt, insbesondere in Wasserstoff, der Druck linear steil an, offenbar infolge elektrolytischer Zerlegung oberflächlich den Metallen anhaftender Hydroxyde; begleitende

Zerstäubung geringfügig; in Sauerstoff und Stickstoff nimmt hingegen der Druck bei allen untersuchten Metallen in annähernd gleicher Weise ab, während das Metall, mit Ausnahme von Al, stark zerstäubt; Konstanz des Druckes bei meist kräftiger Zerstäubung findet sich bei den edlen Metallen in edlen Gasen oder Wasserstoff.

Diese Vielheit der Erscheinungen lässt auf eine chemische Reaktion zwischen Metall und Gas schliessen, die in der Bildung flüchtiger, endothermischer Metallgasverbindungen bestehen mag. Die Untersuchung soll in dieser Richtung fortgesetzt werden. E. Abel.

1413. Weigert, Fr. — „*Studien über die Wirkung der Depolarisatoren I.*“ ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 377—382, 1906.

Auf Grund der Nernstschen Reststromtheorie wird die allgemeine Formel für die Stärke des Reststroms mit den sich aus ihr ergebenden Sonderfällen entwickelt und die der theoretischen Beziehung entsprechende Stromspannungskurve diskutiert. Die Kurve steigt, bei $i = o$ beginnend, zunächst logarithmisch sehr flach an, geht dann in ein steiles Übergangsgebiet über, in welchem in unmittelbarer Elektrodennähe die Lösung am Depolarisator verarmt, und tritt dann in das horizontale Reststromgebiet, in welchem der Strom, durch Nachdiffundieren des Depolarisators aus der Lösung an die Elektrode aufrecht erhalten, von der Spannung wesentlich unabhängig ist; schliesslich folgt ein rapides Ansteigen des Stromes, während Wasserstoff unter Atmosphärendruck entweicht. Experimentell wurden diese Erscheinnngen an polarisierten Platinelektroden in schwefelsaurer Lösung studiert, der verschiedene Oxydations- und Reduktionsmittel zugesetzt waren. Insbesondere konnten bei Kaliumpermanganat und den Halogenen Kurven erhalten werden, die den theoretischen fast völlig entsprechen. Hierbei erwies es sich als vorteilhaft, an Stelle der von Nernst und Merriam benutzten excentrisch rotierenden Drahtspitze einen konzentrisch rotierenden Platinring zu benutzen. Dass es durch eine derartige Versuchsmethode möglich ist, einen Einblick in den Mechanismus normal und anormal verlaufender Reaktionen zu gewinnen, zeigt Verf. an dem Beispiel der Reduktion von Jodsäure. Über die Untersuchung soll ausführlicher an anderer Stelle berichtet werden; auch ist beabsichtigt, dieselbe noch weiter auszudehnen, insbesondere auf das Studium der Erscheinungen der anodischen Depolarisation. Für Jodion als anodischen Depolarisator wird die Reststromkurve aufgenommen und diskutiert. E. Abel.

1414. Malfitano, G. — „*Sur la conductibilité électrique du colloïde hydrochloroferrique.*“ C. R., t. 143, p. 172—174, 1906.

L'auteur (C. R., 26 Decembre 1904) et J. Duclaux (C. R., 29 mai 1905) avaient obtenu sur un même colloïde des résultats contradictoires pour la conductibilité spécifique des micelles.

Les expériences décrites dans ce travail montrent que cette contradiction n'est qu'apparente. L'influence de la micelle sur la quantité d'électricité qui traverse une solution du colloïde étudié (colloïde hydrochloroferrique) doit dépendre de la composition du milieu intermicellaire, de celle de la micelle et du volume occupée par celle-ci. La différence entre la conductibilité de la solution colloïdale entière et celle de la solution débarrassée de micelles par filtration ne peut représenter la conductibilité spécifique micellaire. Les variations dans les valeurs de cette différence indiquent que les influences réciproques entre la micelle et son milieu

affectent non seulement leur composition respective, mais aussi leur état d'ionisation et le volume micellaire. C. Marie.

1415. Bogdan, P. — „*Der Dissoziationszustand der Salpetersäure in Wasseräthergemischen.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 489—493, 1906.

Die Äquivalentleitfähigkeit wässeriger mit Äther gesättigter Lösungen von Salpetersäure führt zu dem Grenzwert $\lambda_{\infty} = 344$; die hieraus berechneten Dissoziationsgrade fügen sich sehr gut dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze an; die elektrolytische Dissoziationskonstante in verdünnten Lösungen von HNO_3 in mit Äther gesättigtem Wasser beträgt im Mittel 1,39. Was den Molekularzustand der Salpetersäure in der mit Wasser gesättigten Ätherphase betrifft, so weisen sowohl ebullioskopische als Verteilungsversuche auf eine Dissoziation der Säure in ätherischer Lösung hin; der Teilungskoeffizient des undissoziierten Anteils von HNO_3 zwischen Äther und Wasser lässt sich aus der für die wässerige Phase ermittelten Dissoziationskonstante berechnen und erweist sich als gut konstant (0.258), ein Beweis für die Gültigkeit des Ostwaldschen Gesetzes auch in den ätherischen Lösungen von HNO_3 innerhalb des vom Verf. untersuchten Konzentrationsintervalles; die Dissoziationskonstante ist $1,66 \cdot 10^{-4}$. Über den Dissoziationszustand in konzentrierten Lösungen lässt sich in quantitativer Hinsicht Bestimmtes nicht aussagen.

Der Äthergehalt der wässerigen Lösung beeinflusst nur unmerklich den Dissoziationsgrad der Salpetersäure, wohl aber deren Leitfähigkeit, das heisst die Beweglichkeit ihrer Ionen; dies steht qualitativ in Übereinstimmung mit den seinerzeitigen Befunden von Arrhenius; in quantitativer Beziehung bleiben vorhandene Differenzen noch aufzuklären.

E. Abel.

1416. Abegg, R., mit Experimenten von **Shukoff,** J. — „*Über die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes für Metalle mit verschiedenwertigen Ionen. I.*" ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 457—459, 1906.

Ionen, die in verschiedener Wertigkeit aufzutreten vermögen, werden elektrolytisch in dem Mengenverhältnis gebildet oder ausgefällt, in welchem sie in der Lösung in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektrode bestehen. Ein wechselwertiges Metall kann sich also nicht mit streng ganzzahliger Valenz abscheiden. Bei Quecksilber ist das Gleichgewichtsverhältnis der Mercuro- zur Mercuristufe 120 : 1, und in der Tat werden nur

$$\frac{120.5}{121} = 99,6\,\%$$

derjenigen Menge abgeschieden oder gelöst, die bei vollständiger Mercurowertigkeit auftreten müsste. In Lösungen aber, die ihr gesamtes Quecksilber als Komplexsalz in der Mercuriform enthalten, wird wohl beim ersten Stromstoss das Metall ebenfalls im Gleichgewichtsäquivalenzverhältnis abgeschieden, da jedoch weiterhin keine andere Quelle für Bildung von Mercurosalz behufs Herstellung des Gleichgewichtes vorhanden ist, als entsprechende Auflösung des Elektrodenquecksilbers, so ist das Resultat dasselbe, als ob ausschliesslich Quecksilber in der Mercuriform abgeschieden würde. Bildet sich die niedrigere Wertigkeitsstufe nicht durch Metalladdition, sondern durch Valenzverringerung, wie bei Kupfer, so gestaltet sich das Endergebnis ganz analog. Für die Verhältnisse an der Anode gelten die gleichen Erwägungen. Schafft man jedoch, hier wie dort, die Möglichkeit einer Abscheidung oder Auflösung des betreffenden Metalles im Gleichgewichtsverhältnisse ohne Konzentrationsänderung des Metallosalzes, etwa durch

Benutzung von an Metallosalz gesättigten Lösungen, die letzteres als Bodenkörper enthalten, so erfolgt Abscheidung, bzw. Auflösung wieder während des ganzen Verlaufes der Elektrolyse in dem Mengenverhältnis, das durch das Ionengleichgewicht in der Elektrodenzone gegeben ist. Eine an HgJ_2 gesättigte KJ-Lösung ergab dementsprechend an der Kathode eine doppelt so grosse Gewichtszunahme, als eine sonst gleiche und gleichbehandelte, aber an HgJ_2 ungesättigte Lösung. E. Abel.

1417. **Müller**, E. und **Bahntje**, P. — *„Über die Wirkung organischer Kolloide auf die elektrolytische Kupferabscheidung (Glanzgalvanisation).“* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 317—321, 1906.

Dass Zusatz von Kolloiden auf die Beschaffenheit des elektrolytisch gefällten Metalls von Einfluss ist, ist bekannt. Die Theorie dieser Beeinflussung ist noch nicht näher untersucht. Die Verff. elektrolysieren saure $CuSO_4$-Lösung unter Zusatz von Gelatin-, Eiweiss-, Gummi- und Stärkelösung. In Gelatin- und Eiweisslösung zeigte das Elektrolytkupfer ein ganz verändertes Aussehen: prachtvoll glänzende Streifen, bzw. kleine, glänzende Warzen. Bei steigender Stromdichte verbreitern sich die Streifen und der Niederschlag wird in seiner Gänze glänzend blank. Erhöhung der Temperatur wirkt ähnlich wie Verminderung der Stromdichte. Die genannte Wirkung der Gelatine ist nur in saurer Lösung zu konstatieren. Sie scheint darin zu bestehen, daß das entionisierte Kupfer zunächst in kolloidaler Form auftritt und durch das organische Schutzkolloid in diesem Zustand erhalten wird, während der Strom dieses nun „komplexe“ Kolloid elektroendosmotisch an die Elektrode presst. In der Tat wandert Gelatin, wie Versuche bewiesen, in saurer Lösung an die Kathode; die Wanderungsrichtung des kolloidalen Kupfers liess sich nicht ermitteln, doch scheint die Annahme, dass das umhüllende Schutzkolloid für die Wanderungsrichtung bestimmend ist, plausibel. Das unter Gelatinezusatz niedergeschlagene Kupfer ist gelatinhaltig; es ist infolgedessen etwas schwerer, als sich aus dem elektrochemischen Äquivalent berechnet, zeigt, im H_2-Strom geglüht, Glühverlust, und gibt beim Erhitzen in der Bunsenflamme den Geruch des verbrennenden Leims. Auch bei den anderen Zusätzen konnte durch Vermehrung der Säurekonzentration eine deutliche Veränderung des Habitus des Kupferniederschlages erzielt werden. Völlige Klarheit der Elektrolyten ist stets von wesentlichem Einfluss. Die Elektrolyse unter Zusatz von Gelatine eröffnet die Möglichkeit direkter Glanzgalvanisation.

E. Abel.

Photochemie einschl. Photographie.

1418. **Luther**, R. und **Goldberg**, E. — *„Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen. I. Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 43 bis 56, 1906.

Die Verff. fassen ihre Versuchsergebnisse wie folgt zusammen: Durch Anwesenheit von Sauerstoff werden sämtliche bisher in dieser Hinsicht untersuchten Reaktionen des Chlors ausgesprochenermassen verzögert. Bekannt war diese verzögernde Wirkung bei der Photochlorierung von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Neu gefunden wurde sie bei der Photochlorierung von Benzol, Toluol, Xylol und Essigsäure.

Die hemmende Wirkung von Sauerstoff scheint mithin eine typische Begleiterscheinung aller Photochlorierungen zu sein. Bei der Einwirkung

von Chlor im Licht auf Chlorakzeptoren (resp. Wasserdampf) wird gleichzeitig anwesender Sauerstoff wahrscheinlich in irgend welcher Weise verbraucht, resp. gebunden. Die sogenannte „Induktion" bei Photochlorierungen ist wahrscheinlich durch einen derartigen photochemischen Sauerstoffverbrauch bedingt: in dem Masse, wie die Sauerstoffkonzentration sinkt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und dem Chlorakzeptor.

Auch die Deduktion eines induzierten Gasgemenges ist wahrscheinlich durch allmählichen Neuhinzutritt von Sauerstoff (Einwirkung von Cl_2 auf H_2O, Nachdiffusion aus tieferliegenden Gasschichten, Eindringen durch Schliffe und Hähne usw.) zu erklären.

Die Erscheinungen der Aktivierung von feuchtem Chlor bei getrennter Belichtung lassen sich ebenfalls zwanglos durch Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff und allmähliche Bindung dieses Sauerstoffs im Licht erklären.

Selbst ein nahezu sauerstofffreies Gemenge von Benzol und Chlor reagiert im Dunkeln nicht.

Die in den Lehrbüchern vorhandene Angabe, wonach Benzolhexachlorid beim Einleiten von Chlor in Benzol im Sonnenlicht oder in siedendes Benzol entsteht, ist nicht ganz richtig. Auch im letzten Fall ist die Anwesenheit von Licht erforderlich, doch ist durch das Wegkochen der gelösten Luft die photochemische Empfindlichkeit der Reaktion so erhöht, dass die übliche Laboratoriumsbeleuchtung genügt. Bei Anwesenheit von Alkali tritt Benzolhexachloridbildung auch bei Abwesenheit von Licht ein.

Die Löslichkeit von Chlor in Benzol wurde gleich 0,185 bei 25° gefunden. R. Kremann.

1419. Dax, R. — *„Über den Ablauf der photodynamischen Erscheinung bei alkalischer, neutraler und saurer Reaktion."* Dtsch. Arch. f. klin. Med., Bd. 87, p. 365—372, 1906.

Wenn zwischen der unter Säurebildung einhergehenden Zersetzung der angewandten fluoreszierenden Stoffe Eosin, dichloranthracendisulfonsaures Natron im Licht ein ursächlicher Zusammenhang bestände, müsste die photodynamische Reaktion in alkalischen Flüssigkeiten grösser sein als in neutralen oder sauren, denn bei der Bleichung der Dichloranthracendisulfonsäure wird bei alkalischer Reaktion ca. dreimal so viel Säure gebildet als bei neutraler und saurer.

Die Wirkung der fluoreszierenden Stoffe auf Paramäcien und die Intensität der Schädigung des Invertins durch fluoreszierende Stoffe im Lichte ist unabhängig von der Reaktion.

Das Invertierungsvermögen von Invertinlösungen in neutraler und saurer Reaktion erfährt durch mehrstündige Exposition in zerstreutem Tageslicht im Vergleich zu eben so lange im Dunkeln gehaltenen Lösungen keine merkbaren Änderungen. H. Aron.

1420. Harms, F. — *„Über ein photoelektrisches Photometer und Beobachtungen mit demselben während der totalen Sonnenfinsternis vom 30. August 1905."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 585—587, 1906.

Das hier beschriebene Photometer zur quantitativen Messung der Sonnenstrahlung ist nach den Angaben von Elster und Geitel angefertigt und beruht auf dem Hallwachseffekt an Alkalimetall. Seinen wesentlichsten Teil bildet eine Vakuumzelle, die eine hochempfindliche Rubidiumschicht enthält, welcher in kl[illegible]d eine ringförmige Platinelektrode gegen-

übersteht. Die letztere ist mit dem positiven, die lichtempfindliche Schicht über ein Galvanometer mit dem negativen Pol einer aus wenigen Trockenelementen zusammengesetzten Batterie verbunden. Die Zelle ist in eine lichtdichte Metallbüchse eingesetzt, durch welche mit Hilfe eines Ventilators dauernd ein Luftstrom gesaugt wird, um die Zelle auf möglichst konstanter Temperatur zu erhalten. Das Sonnenlicht passiert eine in einem Ansatzrohr der Büchse angebrachte Irisblende und gelangt von hier durch eine einseitig mattgeschliffene Platte aus Jenenser Violettglas auf das Rubidium, wo ein elektrischer Strom ausgelöst wird, dessen am eingeschalteten Galvanometer abgelesene Stärke der Lichtstärke direkt proportional ist, wie Vorversuche ergeben haben.

Die Messung der Sonnenstrahlung während der Verfinsterung ergab ein schnelles Abfallen der Intensität, die mit dem Eintritt der Totalität auf Null sank. Das Koronalicht war also nicht intensiv genug, um noch einen galvanometrisch messbaren photoelektrischen Effekt hervorzurufen. Die für die Strahlung erhaltene Kurve fällt mit ihrem ersten Teil gut zusammen mit derjenigen, welche erhalten wird, wenn man die Annahme macht, dass die Sonnenstrahlung während der Verfinsterung dem sichtbaren Teile der Sonnenfläche proportional ist. Der für kleine Intensitäten geltende Bereich beider Kurven zeigt aber deutliche Abweichungen, indem die beobachteten Werte stets zu klein ausfallen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die peripheren Teile der Sonne mit geringerer Intensität strahlen als die zentralen, wie es tatsächlich von Schwarzschild und Villiger für ultraviolette Strahlen aus Sonnenphotographien kürzlich gefunden wurde.

A. Becker.

1421. Hermann, W. und **Kinoshita,** S. — „*Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 564—567, 1906.

Die Photographien der Kanalstrahlenlinien des Wasserstoffs, aufgenommen gegen die Fortpflanzungsrichtung der Strahlen, setzen sich zusammen aus der unverschobenen Linie in der Mitte, herrührend von Strahlen mit sehr kleiner Geschwindigkeit im Visionsradius, aus einem breiten nach kürzeren Wellen hin ausgezogenen Band, herrührend von den infolge des Dopplereffekts verkürzten Wellen, und aus einem ähnlichen kürzeren Band gegen längere Wellen hin, welches die Verff. auf solche Kanalstrahlen zurückführen, die an der Glaswand der Kanalstrahlenröhre reflektiert werden und dann in der Richtung vom Spalt des Spektrographen fort verlaufen und den entgegengesetzten Dopplereffekt zeigen wie die ankommenden Strahlen.

A. Becker.

1422. Hermann, W. — „*Zur Spektroskopie des Stickstoffs (Dopplereffekt, positive Stickstoffionen).*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 567—569, 1906.

Der Verf. hat das Spektrum des Lichts der Kanalstrahlen in Stickstoff photographiert und auch hier den Dopplereffekt festgestellt. Gewisse Linien, die unter sich ähnliches Verhalten zeigen, werden in Gruppen geordnet.

A. Becker.

1423. Lewin, L., **Miethe,** A. et **Stenger,** E. — „*Détermination en longueurs d'ondes, des raies d'absorption photographiées des matières colorantes du sang.*“ C. R., t. 143, p. 115—117, 1906.

Les mesures ont été effectuées avec une grande précision (l'erreur moyenne ne dépassant pas 2 $\mu\mu$); on trouvera les résultats obtenus dans un tableau général.

C. Marie.

1424. Fabry, Ch. et **Buisson,** H. — *„Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques.“* C. R., t. 143, p. 165—167, 1906.

Les raies mesurées appartiennent au spectre d'arc du fer; elles ont été comparées directement à une même raie fondamentale qui est la raie verte du mercure donnée par la lampe Cooper-Hewitt.

On trouvera dans le mémoire la liste des raies mesurées (84) comprises entre les longueurs d'onde 6500 et 3600.

La méthode employée est celle de MM. Perot et Fabry et les déterminations ont été faites par photographie. C. Marie.

1425. Urbain, G. — *„Phosphorescence cathodique de l'europium dilué dans la chaux. Étude du système phosphorescent ternaire: chaux — gadoline — europine.“* C. R., t. 142, p. 1518—1520, 1906.

Les expériences méthodiques ont permis de constater que dans le système ternaire étudié quand la proportion de gadoline devient de l'ordre du centième, l'europium choisit de préférence à la chaux, la gadoline comme diluant, bien que la chaux forme la presque totalité de la masse phosphorescente.

L'expérience décrite a permis de vérifier cette conclusion et de déterminer les limites de composition centésimale des trois corps entre lesquelles le phénomène se produit. C. Marie.

1426. Urbain, G. — *„Spectres de phosphorescence cathodique du terbium et du dysprosium dilués dans la chaux.“* C. R., t. 143, p. 229—231, 1906.

L'optimum de phosphorescence correspond à des mélanges dans lesquels la proportion de terre rare est de l'ordre du contième; pratiquement il convient de mélanger intimement par voie chimique, 1 mg. à 3 mg. de terre rare a 1 dg. de chaux pure.

Lorsqu'on observe de cette manière les termes successifs d'un fractionnement dans le tube à vide, les spectres que l'on obtient ont à peu près la sensibilité des autres spectres, et la concordance des divers spectres qui appartiennent au même élément (étincelle, absorption, phosphorescence) apparait ainsi nettement si le fractionnement a été poussé assez loin.

L'addition de chaux comme aussi l'emploi d'une quantité suffisante de terre rare sont des conditions nécessaires de succés; sinon la gadoline ou l'yttria jouent le rôle de diluants et la concordance des divers spectres n'apparaît plus.

L'auteur décrit ensuite les spectres de phosphorescence obtenus avec le terbium et le dysprosium dilués dans la chaux. C. Marie.

Chemie.

1427. Cooke. Ternent W. — *„Versuche über das chemische Verhalten von Argon und Helium.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 537—546, 1906.

Alle bisherigen Versuche, Verbindungen von Argon und Helium mit anderen Elementen zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Aussicht, solche zu erhalten, dürfte nur dann vorhanden sein, wenn man dem in Reaktion zu bringenden System sehr viel Energie zur Verfügung stellt. W. [illegible] bemerkt zur Erhärtung dieser Ansicht des Verf. in einer Fuss[illegible] höchstwahrscheinlich das leichtere kathodische Zerstäuben [illegible]

in Argon und Helium, als in N oder H auf vorübergehende Vereinigung an der Kathode, wo viel Energie zur Verfügung steht, zu schieben ist, eine Vereinigung, die kurz hinter der Kathode wieder aufgelöst wird. Eine Reihe anderer Beobachtungen deuten auf die gleiche Annahme hin. Der Verf. bringt daher die in Reaktion zu bringenden Metalle durch Verdampfen in einem elektrisch geheizten Quarzrohr bei 1000—1200° mit Argon resp. Helium in Berührung. Da sich die Dampfdichte eines Stoffes der in einer gegen sie indifferenten Atmosphäre eines anderen von bekannten Volumen in gewogener Menge verdampft wird, berechnen lässt, wenn Endtemperatur und Druck bestimmt wird, so lassen abnorm hohe Werte für die Dichte auf jedenfalls teilweise chemische Vereinigung schliessen.

Der Apparat wurde kalibriert durch Bestimmung der Dichte von Zn in Stickstoff und so ein Reduktionsfaktor gewonnen, indem jedes untersuchte Metall in Stickstoff und Argon resp. in Wasserstoff und Helium verdampft würde. Es gelangten zur Untersuchung: Zink, Kadmium, Quecksilber, Arsen, Schwefel, Selen.

Zink zeigt Tendenz zur Verbindung mit Argon, Kadmium mit Helium. Andere Verbindungen konnten nicht bestimmt nachgewiesen werden. Für As, S und Se war die Untersuchung mit Helium schon deshalb erschwert, weil Wasserstoff nicht zum Vergleich herangezogen werden konnte.

A. Geiger.

1428. Chassy, A. — *„Influence de la pression et de la forme de la décharge sur la formation de l'ozone."* C. R., t. 143, p. 220—222, 1906.

Pour des conditions expérimentales données on constate que la quantité d'ozone formée décroît avec la pression mais bien moins vite. Il y a d'ailleurs variation brusque à partir d'une pression de 6 cm.; au dessous l'ozone ne se produit plus du tout. L'oxygène ozonisé est d'ailleurs stable au dessous de cette pression de 6 cm., mais si on le soumet alors à la décharge l'ozone est détruit.

C. Marie.

1429. Pélabon, H. — *„Sur le sulfure, le séléniure et le tellurure d'argent."* C. R., t. 143, p. 294—296, 1906.

Étude des fusibilités des mélanges de soufre, sélénium, tellure avec l'argent.

Les courbes obtenues présentent des minima ou des maximas correspondant aux combinaisons Ag_2S, Ag_2Se et Ag_2Te:

Ag_2S correspond à un minimum (800°),
Ag_2Se à un maximum (880°) et
Ag_2Te à un maximum (955°).

C. Marie.

1430. Jones, Harry C. — *„Die annähernde Zusammensetzung der Hydrate, welche von verschiedenen Elektrolyten in wässeriger Lösung gebildet werden."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 385—432, 1906.

This investigation, which was carried out with the aid of a grant from the Carnegie Institution, is a continuation of the work of Jones on the hydrate problem — a line of investigation that has been in progress in this laboratory since 1899. In this paper the approximate composition of the hydrates formed by a number of electrolytes, is calculated. The freezing-points, conductivities and specific gravities of all of the solutions were determined. Nearly one hundred substance have already been brought within the seope of this investigation, and about fifteen hundred solutions have been studied. In this paper the results are recorded for

the following substances: Lithium iodide, calcium chloride, calcium bromide, strontium bromide, strontium nitrate, barium bromide, magnesium bromide, cadmium nitrate, manganese chloride, cobalt chloride, nickel chloride, nickel nitrate, copper chloride, copper nitrate, chromium chloride, potassium ferrocyanide, potassium ferricyanide, disodium phosphate, ammonium copper chloride, hydrochloric acid, nitric acid, sulphuric acid, and potassium hydroxide.

It is pointed out that it is possible to calculate only the approximate composition of the hydrates, since in this calculation certain assumptions have to be made that are only approximately true; e. g. that Raoult's law holds in concentrated solutions, that the dissociation of concentrated solutions is measured by conductivity, &c.

It is also pointed out that Jones and Getman*) had already shown that certain organic non electrolytes, such as cane sugar, glycerol &c. also combine with water to a marked degree in aqueous solution. This shows that molecules as well as ions can form hydrates. In the case of the electrolytes, however, it is the ions to which most of the hydration is to be ascribed. This is shown by the fact that the hydrates are more complex the more dilute the solution of the electrolyte.

The hydrates are comparatively unstable compounds, breaking down even in solution with comparatively slight rise in temperature. Most of the water can be driven off from the solutions at their boiling-temperature, except that with which the salt in question crystallizes at this temperature.

The bearing of certain color changes on the Jones theory of hydrates is referred to.

The more important conclusions reached are the following:

1. Four separate lines of evidence have been furnished, all pointing to the correctness of the hydrate theory as proposed by Jones.
2. The relation is established that the larger the number of molecules of water with which a substance crystallizes, the greater, its power to form hydrates in aqueous solution. Substances that crystallize without water have little or no hydrating power in aqueous solution.
3. The entire amount of water held in combination by the dissolved substance increases with the concentration of the solution — the amount of water held in combination by one molecule of the dissolved substance increases with the dilution of the solution.
4. Certain substances have been shown to have the power to combine with solvents other than water, such as methyl and ethyl-alcohols.
5. The hydrates are unstable especially at elevated temperatures, being broken down almost completely at the boiling-points of the solutions.
6. Molecules as well as ions can combine with water in aqueous solution. Most of the hydration shown by electrolytes, is, however, due to the ions and not to the molecules.
7. The present theory of hydrates differs fundamentally from the older theory, in that according to the former the dissolved substance forms a whole series of hydrates, having all possible compositions up to a maximum value — the composition for any

*) Amer. Chem. Journ., 32, p. 308, 1904.

given substance depending on the concentration of the solution and the temperature, but especially on the concentration.

Some work has already been done in non-aqueous solvents, especially methyl and ethyl alcohols, with the result that certain substances dissolved in these solvents have been shown to combine with more as less of the solvent.

It is probable that the present theory of hydrates will be extended to a general theory of solvation.

The bearing of the work already done an the general theory of solutions, and especially of concentrated solutions is pointed out.

Physical-chemical Laboratory, Johns Hopkins Univ.

The Author.

1431. Hantzsch, A. — „*Bemerkungen über Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 57—64, 1906.

Der Verf. tritt auf das entschiedenste der Ansicht von Lunden (ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 532—568, 1906) entgegen, welcher meint, dass Pseudosäuren (und Pseudobasen) amphotere Elektrolyte sein müssen, und es mit Ausnahme der aliphatischen Nitrokörper in keinem Falle notwendig sei, Konstitutionsveränderung bei der Salzbildung anzunehmen. Diese Ansicht Lundens beruhe samt seiner Kritik der zahlreichen Methoden von Hantzsch zur Erkennung von Pseudosäuren, teils auf Unkenntnis, teils auf Missverständnissen. Nach wie vor sei die Existenzannahme von Pseudosäuren aufrecht zu erhalten.

R. Kremann.

1432. van't Hoff, J. H. und **Behn,** U. — „*Die gegenseitige Verwandlung der Kalziummonoborate.*" Sitz.-Ber. d. pr. Akad. d. Wiss., Berlin, p. 653—656, 1906.

Das Kalziummonoborat $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$ zeigte im Dilatometer bei 45,5° einen Umwandlungspunkt. Da die Methode aber äusserst zeitraubend war, wurde versucht mittelst Messung der elektrischen Leitfähigkeit die Bestimmungen auszuführen. Zu diesem Zweck wurde ein besonderer Rührapparat, der mit dem Gefäss zur Messung des Widerstandes direkt verbunden war, konstruiert. Die Messungen ergaben 23° für die Umwandlung von Hexahydrat in Tetrahydrat. Bei 45° bildet sich ein Dihydrat. Durch Kochen des Tetrahydrates in einer NaCl-Lösung erhält man eine gut kristallisierende noch stabilere zweite Modifikation des Tetrahydrates.

D'Ans.

1433. Tutton, A. E. H. — „*Ammonium Selenate and the Question of Isodimorphism in the Alkali Series.*" Trans. Chem. Soc., Bd. 89, p. 1059 to 1083, 1906.

Whereas ammonium sulphate and the normal sulphates and selenates of potassium, rubidium and caesium form a strictly related rhombic series, all attempts to prepare rhombic crystals of pure ammonium selenate, $(NH_4)_2SeO_4$, have failed, that substance crystallising in monoclinic needles.

The rhombic crystals of ammonium selenate obtained by von Hauer and described by von Lang (Sitzungsber. K. Acad. Wiss., Wien, 45, II, p. 109, 1862) are probably not quite pure, but contain ammonium sulphate.

Rhombic mixed crystals of ammonium selenate with ammonium sulphate, potassium selenate, and rubidium selenate have been obtained, containing in the last case more than 60 per cent of ammonium selenate, and monoclinic mixed crystals containing 30 per cent ammonium sulphate and 70 per cent amm[illegible]nate have also been obtained. Hence the con-

clusion is drawn that ammonium selenate is dimorphous and the whole series isodimorphous.

The monoclinic crystals of ammonium selenate show a very similar pseudohexagonal primary prism zone (of almost exactly 60°) to that of the rhombic crystals of the other salts, and they may be considered as derived from the rhombic by tilting the basal plane to an inclined position with respect to the brachypinacoid. With respect to molecular volume, refractive indices, dimensions of the optical ellipsoid, and the molecular optical constants, ammonium selenate takes its place immediately after rubidium selenate, in accordance with the general rule found, by the author, to hold for the crystallographic position of ammonium in the alkali series.

E. W. Lewis.

1434. Stibing, L. — „*Mischkristalle von K_2SO_4 und K_2CrO_4.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 611—624, 1906.

Der Verf. hat bei 10° R. die gesättigten Lösungen und die sich ausscheidenden Mischkristalle von $K_2SO_4 + K_2CrO_4$ untersucht.

Im Auszuge seien hier einige Zahlen mitgeteilt.

In 1 l Lösung Mole		Mol °/₀	Kristalle Mol °/₀	spez. Gew.	
K_2SO_4	K_2CrO_4	K_2SO_4	K_4SO_2	ber.	gef.
0,4848	0,1209	80,00	99,50	2,6664	2,666
0,3746	0,3923	48,22	98,81	2,6669	2,667
0,2834	0,7543	27,32	97,56	2,6680	2,668
0,1935	1,3338	12,67	91,74	2,6732	2,673
0,1421	2,0647	6,42	61,53	2,6959	2,696
0,0364	2,6867	1,38	9,41	2,7345	2,735

Die Kristalle sind bis 40°/₀ K_2CrO_4 gut ausgebildet, dann sind sie klein, um aber bei noch höheren K_2CrO_4-Gehalt wieder besser zu werden.

Die ersteren zeigen den Habitus des K_2SO_4, die letzteren den des K_2CrO_4.

Das spez. Gew. wurde in Azetylentetrabromid und Toluol mit der Mohrschen Wage bestimmt, die Cr-reicheren Kristalle ergaben nicht gut übereinstimmende Werte. Spez. Gew. berechnet nach der Formel von Retgers

$$S = \frac{100 \cdot s_1 \cdot s_2}{(s_1 - s_2) \cdot a_g + 100\, s_2}$$

s_1 und s_2 die spez. Gew. der Komponenten,
a_g °/₀ K_2SO_4 (Gewichtsproz.),

stimmen gut mit den gefundenen überein. Es wurden noch die einzelnen Kristallisationen kristallographisch untersucht. Die Achsenverhältnisse zeigen keine direkte Proportionalität zu dem Mischungsverhältnisse. Ebenso zeigen auch die topischen Achsen keine einfachen Beziehungen zur Zusammensetzung der Kristalle.

D'Ans.

1435. Frapie, F. R. — „*Über die Cäsiumchromate.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 113—119, 1906.

Cs_2CrO_4 aus $CsCl + Ag_2CrO_4$ erhalten:

α Modifikation, rhomboëdrisch-hemiëdrisch, a:c = 1:1,2314,

β Modifikation (stabil), rhombisch, a:b:c 0,5640:1:0,7577,

isomorph mit K_2SO_4 und K_2CrO_4.

Eine höhere Temperatur (70°) oder ein erhöhter Druck (28 Atm.) verändern nicht die Symmetrie, wahrscheinlich aber den Habitus der Kristalle.

$Cs_2Cr_2O_7$ orangerot aus Cs_2CrO_4 + CrO_3. Triklin isomorph mit $K_2Cr_2O_7$, spaltbar nach (001). Eine zweite Modifikation zweifelhaft.

$Cs_2Cr_3O_{10}$ dunkelrot, trigonal a:c 1:1,5549. D'Ans.

1436. Jaeger, F. M. — *„Ein Beitrag zur Kenntnis der isomorphen Vertretung der vier Halogene in Kohlenstoffverbindungen."* ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 16—24, 1906.

Der p-Jodbenzoësäuremethylester ist rhombisch-bipyramidal a:b:c 1,4144:1:0,8187, spaltbar nach (010), spez. Gew. 2,020, 10°, ist also mit der Bromverbindung isomorph. Die Chlorverbindung weicht von beiden ab, ist monoklin. Die Schmelzpunkte steigen aber regelmässig 44°, 79,5°, 114°.

Die binäre Schmelzkurve für die Brom- und Jodverbindung ist fast geradlinig.

Die Cl-Br und Cl-J-Kurven haben untereinander analoge Gestalt, der untere Ast der Schmelzkurve ist nur ungenau bestimmbar.

Die Mischungen der Cl- und Br-Verbindungen sind bis zum Schmelzpunkt 47° monoklin, von da ab rhombisch. Die rhombischen Gemische, von 47—66° schmelzend, erweisen sich als labil, zerfallen beim Aufbewahren, so dass von 18—60% Bromester, stabil eine Lücke in der Mischungsreihe auftritt. Bei den Mischungen Cl-J-Ester hat die monokline Phase nur geringe Ausdehnung.

Die Annahme von Dimorphie mit je einer labilen Modifikation erscheint berechtigt.

Es werden noch die Messungen der folgenden Benzoësäuren gegeben:

	Smp.		a:b:c	β
p-Cl-Benzoësäure	243°	Monoklin	1,2738:1:3,3297	78° 24,5′
p-Fl- „	182°	„	1,192:1:3,183	78° 16′
p-Br- „	252°	„		∞ 78²/₃°
p-J- „	267°			

Die Br-Benzoësäure scheint isomorph mit der Cl- und Fl-Säure zu sein. D'Ans.

1437. Anger, V. — *„Décomposition du sulfate de cuivre par l'alcool méthylique."* C. R., t. 142, p. 1272—1275, 1906.

Quand on traite le sulfate de cuivre hydraté ou même anhydre par l'alcool méthylique il se forme un sel basique $(CuSO_4)_3$, CuO, 4 CH_4O en même temps qu'il reste de l'acide sulfurique en solution.

La réaction est très énergique, beaucoup plus que l'hydrolyse seule produite par l'eau et constatée par différents auteurs; elle est due sans doute à la formation d'un éther-acide-méthylsulfurique. C. Marie.

1438. Vanino, L. und **Hartl,** F. — *„Über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze und die Darstellung von Wismutsalzen mittelst Wismutnitratlösung."* Journ. f. prakt. Chem. (2), 74, p. 142—152, 1906.

Im Anschluss an die Arbeiten von Vanino und Hauser (ZS. f. anorg. Chem., 28, p. 210, 1901) über die Einwirkung von Wismutnitrat auf Mannit, das sich in einer Mannitlösung unzersetzt löst, haben die Verf.

ausser den damals beschriebenen Verbindungen noch die in Wasser löslichen Additionsverbindungen $C_6H_{14}O_6\ 2\ Bi(NO_3)_3$ und $C_6H_{14}O_6 \cdot Bi(NO_3)_3$ erhalten.

Dulzit zeigt ein ähnliches Verhalten, doch ist die Lösung gegen Wasser weniger beständig, durch Azeton wurde ein kristallinischer Niederschlag $C_6H_{14}O_6BiONO_3$ ausgefüllt. Wie die Wismutnitratmannitlösung verhielt es sich gegen KOH, das kein Wismuthydroxyd ausfällt.

Die Lösungen des Wismutnitrats in wässerigem Mannit lassen sich wie schon früher qualitativ gefunden war, zur Darstellung neutraler Wismutsalze benutzen. Die Verff. stellen mit Hilfe derselben eine Reihe zum Teil neuer Wismutsalze dar, von denen das bisher noch nicht beschriebene Salizylat besonders wichtig ist.

Analysiert wurden die folgenden meist in guter Ausbeute erhaltenen Verbindungen:

Salizylsaures Wismut,	UnterphosphorigsauresWismut,
Kamphersaures „	Phosphorigsaures „
Phtalsaures „	Phosphorsaures „
Benzoësaures „	Borsaures „
Zitronensaures „	Ferrozyanwasserstoffs. „
Weinsaures „	Arsenigsaures „
Oxalsaures „	Arsensaures „
Salpetrigsaures „	

(München, Lab. der Kgl. Akademie der Wissenschaften.)

H. Grossmann.

Varia.

1439. Durig, A. — *„Über die elektrische Einrichtung im neuen physiologischen Institute der Universität Wien.“* Pflügers Arch., Bd. 113, p. 400—417, 1906.

H. Aron.

1440. Paschen, F. — *„Ein kleines empfindliches Elektrometer.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 492—493, 1906.

Es wird hier ein kleines Quadrantelektrometer beschrieben, das sich durch grosse Empfindlichkeit, kleine Kapazität und stete Bereitschaft zum Gebrauch auszeichnet. Zwischen Zylinderquadranten aus Kupfer von nur 0,9 cm innerem Durchmesser und etwa 3 cm Höhe hängt an einem 5 μ dicken Wollastonfaden ein ca. 0,01 mm dickes Kupferblättchen von 6 mm Breite und 12 mm Länge genau parallel der Zylinderachse und mit seiner Fläche in der Ebene zweier gegenüberliegender Schlitze des Zylinders. Diese Anordnung nutzt die verfügbaren elektrischen Kräfte besser aus, als dies beim gewöhnlichen Quadrantelektrometer der Fall ist. Die Ausschläge, die durch Spiegelablesung festgestellt werden, sind allerdings nicht genau proportional den Potentialdifferenzen oder deren Quadraten, was aber um so weniger stört, als die betreffende Beziehung auch bei den anderen Elektrometern immer experimentell geprüft wird. Die Kapazität eines Quadrants bei Ableitung der übrigen Teile ist ungefähr 15 cm, diejenige der Nadel nur 8 cm und wäre nötigenfalls noch weiter zu verringern. Die Schwingungsdauer beträgt 15 Sekunden und eine Nadelladung von 40 Volt gestattet bei Quadrantschaltung bis 10^{-4} Volt zu messen.

A. Becker.

1441. Elster, J. und **Geitel,** H. — *„Ein transportables Quadrantelektrometer mit photographischer Registrierung.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 493 bis 496, 1906.

Der Spiegel eines Thomsonschen Quadrantelektrometers reflektiert das von einem feinen Spalt kommende Licht einer kleinen Lampe durch einen Schlitz hindurch auf eine mit photographischem Papier überzogene rotierende Trommel, die durch ein Uhrwerk nach Belieben in 24 oder in 2 Stunden einmal um ihre Achse gedreht wird. Der Körper, dessen Potential gemessen werden soll, steht in Verbindung mit der Nadel des Elektrometers, während die Quadranten mit den Polen eines Trockenelements oder einer in der Mitte geerdeten Batterie von 2 bis 12 solchen Elementen verbunden sind. Durch beliebige Wahl der Zahl dieser Elemente lässt sich ein beliebiger günstiger Messbereich innerhalb 0 und 250 Volt herstellen. Die ganze Anordnung befindet sich in einem lichtdicht verschliessbaren Kasten, um den leichten Transport zu ermöglichen. A. Becker.

1442. Januszkiewicz, J. R. — „*Über einen Stromunterbrecher für Röntgenapparate.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 423—424, 1906.

Verf. schlägt vor, am Induktionsapparat den Wagnerschen Hammer anzubringen und zur Verhütung der hierbei durch starke und lange Öffnungsfunken eintretenden Nachteile die Kontaktstelle mit dem Hammer in ein starkwandiges Metallkästchen einzuschliessen, in welchem ein Gasüberdruck von einigen Atmosphären hergestellt wird. Die Funkenlänge nimmt nämlich bei gleicher Spannung mit steigendem Druck rasch ab.

A. Becker.

1443. Hamberg, Axel. — „*Einfache Methode der Messung mikroskopischer Kristalle.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 13—15, 1906.

Der Messapparat ist zusammengesetzt aus einem Mikroskop mit Bertrandlinse für parallele Strahlen, einem Webskyschen Spalt und einem Drehapparat nach Klein. Unter anderen wurde der Apparat am Methyläthylnormalbutylsulfinchloroplatinat erprobt. D'Ans.

1444. Smith, G. F. Herbert. — „*Eine neue Form des dreikreisigen Goniometers.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 214—227, 1906.

D'Ans.

1445. Smith, G. F. Herbert. — „*Konstruktion und Anwendung des Moriogramms.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 228—232, 1906.

„Das Diagramm" soll eine Methode liefern, um rasch die Winkel zwischen einer Symmetriefläche und allen anderen Flächen mit rationalen Indizes ermitteln zu können, welche mit ihm eine beliebige Zone bilden, wenn zwei der Winkel bekannt sind"; „wenn möglich, sollte einer der Winkel ein rechter sein". D'Ans.

Bücherbesprechungen.

1446. Cohen, Prof. Dr. Ernst und **van Romburgh,** Prof. Dr. P. — „*Vorlesungen über anorganische Chemie für Studierende der Medizin.*" VIII u. 431 S. Mit 68 Fig. Leipzig, Wilh. Engelmann, 1906.

Diese Vorlesungen über anorganische Chemie zeichnen sich vor vielen anderen Werken in bemerkenswerter Weise dadurch aus, dass die Grundlehren der anorganischen Chemie in modernem Sinne behandelt sind. Dabei werden die wichtigsten Erscheinungen und die sie beherrschenden Gesetze so ausführlich erörtert, ja auch an passenden Stellen später mehr oder weniger ausführlich wiederholt, dass sie dem Verständnis des Studierenden ihrer hervorragenden Bedeutung entsprechend besonders nahegebracht

werden. Dagegen ist die Zahl der besprochenen Verbindungen auf das Nötigste beschränkt worden, wobei sich die Verff. fortgesetzt bemüht haben, den Anforderungen gerecht zu werden, welche man an einen Chemie studierenden Mediziner stellen darf. Den Medizinern kann daher das Buch bestens empfohlen werden, es dürfte aber nach Ansicht des Referenten auch den Studierenden der Chemie als Einführung in das Studium der anorganischen Chemie recht gute Dienste leisten. Rudolphi.

1447. Lucion, Dr. R. — „*Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden.*“ (Bd. XXIII der Monographien über angewandte Elektrochemie.) VIII u. 206 S., mit 181 Abb. u. 7 Tabellen. Halle a. S., W. Knapp, 1906. Preis geh. 9 Mk.

Der Verf. gibt im Vorwort folgende Erklärung über den Inhalt: „Die vorliegende Arbeit soll nur eine Zusammenstellung der Patente sein, welche auf dem Gebiete der elektrolytischen Alkalizersetzung mit flüssigen Metallkathoden entnommen wurden.“ Bei näherer Durchsicht ist nun glücklicherweise der Inhalt nicht so mager, wie es nach obigen Ausführungen erscheinen könnte. Der Verf. gibt zwar kein kritisches Urteil über die einzelnen Patente vom eigenen Standpunkte, er beschäftigt sich aber eingehender mit den in der Praxis eingeführten Verfahren. Dadurch, dass zunächst die Theorie dieser speziellen Art der Elektrolyse besprochen und nachher die technischen Verhältnisse und praktischen Schwierigkeiten (Anoden, Quecksilberverluste, Verdickung des Amalgams, Ausbeuten usw.) behandelt, und weiter noch Berechnungen für die Herstellungskosten angegeben werden, wird das Büchlein ein ganz brauchbares Nachschlagebuch auch für diejenigen, welche sich weniger für die Patente als für die Sache selbst interessieren. Es sind behandelt:

I. Verfahren mit Quecksilberkathoden;
II. Verfahren mit geschmolzenen Metallkathoden.

Die Patentzusammenstellung ist sorgfältig und reichhaltig.

B. Neumann.

1448. Ferchland, Dr. P., Patentanwalt und **Rehländer**, Dr. P. — „*Die elektrochemischen Deutschen Reichspatente.*“ Auszüge aus den Patentschriften. Mit 124 Fig. X u. 230 S. Halle a. S., W. Knapp, 1906. Preis 10 Mk.

Berücksichtigt sind die Patentklassen 12, 18, 21, 22, 40 und die alte Klasse 75. Wenn in anderen Klassen, so heisst es im Vorwort, etwas Elektrochemisches vorkommt, so spielt es dort in der Regel eine untergeordnete Rolle, und es hätte sich kaum gelohnt, die Arbeit deswegen um ein Vielfaches auszudehnen.

Von allen Patenten ist die Klasse, die Nummer, die Person, der es erteilt wurde, der vollständige Titel und der Anfangstag angegeben. Hat der Inhaber später gewechselt, so ist auch das berücksichtigt, soweit es sich um noch bestehende Patente handelt. Die gegebenen Darstellungen sind nun nicht einfache Abdrucke der amtlichen Auszüge, der weitaus grösste Teil derselben ist vielmehr nach den Originalen bearbeitet worden, vornehmlich deshalb, um die Darlegungen möglichst verständlich zu halten. Ebenso sind die Figuren sämtlich nach eigens für diesen Zweck hergestellten Skizzen gezeichnet worden, um sie so anschaulich wie möglich zu machen.

Diese gut geordnete Zusammenstellung der elektrochemischen Patente wird gewiss allen Interessenten sehr willkommen sein. Rudolphi.

// Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 1. Dezember 1906. No. 23.

Physik.

1449. Blanc, G. A. — *„Untersuchungen über ein neues Element mit den radioaktiven Eigenschaften des Thors."* Physik. ZS., Bd. 7, p. 620 bis 630, 1906.

Die vorliegende Mitteilung enthält eine Reihe gründlicher Untersuchungen, welche zu dem Zweck angestellt worden sind, den radioaktiven Grundbestandteil der Ablagerungen aus den Thermalquellen von Echaillon abzuscheiden und seine Natur genau zu bestimmen. Aus Beobachtungen, deren Ergebnis zum Teil schon früher an verschiedenen Stellen veröffentlicht worden ist, hat sich gezeigt, dass jene Ablagerungen die radioaktiven Eigenschaften des Thors besitzen, indem sie eine Emanation aussenden, welche der von den Thoriumsalzen ausgesandten ähnlich ist und gleich wie diese die Fähigkeit besitzt, eine in ungefähr 11 Stunden auf die Hälfte abklingende induzierte Aktivität zu erzeugen. Da aber die kleinen, durch chemische Mittel aus denselben abgeschiedenen Substanzmengen, welche qualitativ wieder die Thoreigenschaften zeigten, mit einer Aktivität und einem Emanationsvermögen begabt waren, welche mehrere hundertmal stärker waren als die einer gleichen Gewichtsmenge Thoriumhydrat, so war zu vermuten, dass entweder eine Verunreinigung durch Radium oder Aktinium vorlag, oder dass die beobachteten Wirkungen einem neuen, dem Thor ähnlichen Stoff von beträchtlicherer Stärke zuzuschreiben wären. Die erstere Vermutung hielt den Beobachtungen nicht lange stand; es war deshalb wichtig, den neuen Stoff möglichst sorgfältig zu studieren. Der Verf. unternahm dies, indem er die Eigenschaften dieses Stoffs eine nach der anderen mit denen verglich, welche die gewöhnlichen Thoriumsalze unter denselben Versuchsbedingungen zeigen.

Durch gewisse, in gegenwärtiger Mitteilung beschriebene chemische Prozesse gelang es, aus den Quellablagerungen Produkte herzustellen, welche qualitativ genau identisch erfunden wurden mit den aus Thor gewonnenen Thorium X, Emanation, induzierter Aktivität, Thorium A und Thorium B. Mit Rücksicht auf die inzwischen von Hahn gemachte Entdeckung des Radiothoriums konnte danach kein Zweifel mehr sein, dass die neue Substanz der Quellsedimente Radiothorium ist. Da dieses Radiothorium zeitlich dieselben Umwandlungen besteht wie sie am Thorium bekannt sind, so muss weiter gefolgert werden, dass dasselbe ein Zufallsprodukt des Thoriums selbst ist und dass die an Thorpräparaten beobachtete Radioaktivität einer Spur dieses Produkts zuzuschreiben ist.

Von besonderer Wichtigkeit zur Stütze dieser Folgerung musste der Versuch sein, aus reinen Thoriumsalzen das Radiothorium chemisch abzuscheiden. Dies ist in der Tat gelungen. In Gemeinschaft mit Angelucci hat Verf. 6 kg Thoriumnitrat, das sich von Radium- und Aktiniumspuren völlig frei erwies, in 6 Liter Wasser gelöst und zu der Lösung Baryumhydrat und dann eine entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt. Durch lange anhaltendes Erhitzen der Flüssigkeit bis fast auf ihren Siedepunkt wurden schliesslich 30 g Baryumsulfat gewonnen. Nach Auswaschen desselben mit Wasser und Zusammenschmelzen mit Natriumkarbonat wurden

die in Wasser unlöslichen Karbonate mit Salzsäure behandelt, wobei eine Lösung erhalten wurde. Durch Zusatz von Ammoniak gewannen die Forscher aus der Lösung einige Milligramm Hydrate, die durch Spuren von Eisen rotbraun gefärbt waren und unmittelbar nach der Gewinnung eine starke Aktivität zeigten. Im Laufe der Zeit hat dieses Präparat eine Aktivität und ein Emanationsvermögen gewonnen, die als etwa 5000 mal höher bezeichnet werden können, als sie eine gleiche Gewichtsmenge Thoriumhydrat im radioaktiven Gleichgewicht aufzuweisen hatte.

A. Becker.

1450. Levin, M. — „*Über den Ursprung der β-Strahlen des Thoriums und Aktiniums.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 513—519, 1906.

Die vorliegende Untersuchung bezweckt die Feststellung, welche Produkte von Thorium und Aktinium β-Strahlen aussenden. Die Strahlungen der Umwandlungsprodukte des Radiums sind vollständig untersucht, und man weiss, dass nur Radium C, das letzte der schnelleren Umwandlungsprodukte des Radiums durchdringende β-Strahlen emittiert.

Wie man neuerdings weiss, ist die Reihenfolge der Umwandlungsprodukte des Thoriums Radiothorium, Thorium X, Thoremanation, die den aktiven Beschlag der induzierten Aktivität erzeugt, welcher selbst die drei Produkte Thorium A, B und C enthält. Davon ist bekannt, dass die Thoremanation nur α-Strahlen aussendet, der aktive Beschlag aber α-, β- und γ-Strahlen, welche aber, da Thorium A strahlenlos ist, nur auf Rechnung von Thorium B und C kommen. Unbekannt ist noch, welche Strahlensorten von Radiothorium und Thorium X emittiert werden. Dies stellt Verf. fest, indem er die beiden Substanzen einzeln möglichst rein von allen übrigen Produkten herstellt und sofort die Leitfähigkeit untersucht, welche die von ihnen ausgehenden Strahlen der Luft eines Wilson-Elektroskops mitteilen. Um die Wirkung der α-Strahlen von derjenigen der β-Strahlen zu trennen, wird das Strahlenbündel im einen Fall, bevor es ins Messinstrument eintritt, durch ein dünnes Aluminiumblättchen geschickt, welches die α-Teilchen vollständig absorbiert. Der Versuch ergibt, dass beide genannten Produkte im reinen Zustand keine β-Strahlen, sondern nur α-Strahlen aussenden.

Zu ähnlichem Ergebnis führt die Untersuchung der Zerfallsprodukte des Aktiniums. Es zeigt sich, dass die isoliert hergestellten Aktinium- und Aktinium-X-Präparate keine β-Strahlen abgeben und dass auch die Emanation, die bereits innerhalb einer Minute im Gleichgewicht mit Aktinium X ist, nur α-Strahlen emittiert. Beim Aktinium ist es daher nur das Aktinium B, welches neben α- auch β- und γ-Strahlen aussendet. Über sehr langsame β-Strahlen, wie sie vor kurzem an einigen Präparaten von anderer Seite nachgewiesen worden sind, die nicht die oben erwähnte Aluminiumschicht zu durchdringen vermögen, sagen die mitgeteilten Versuche indes nichts aus. A. Becker.

1451. Mache, H. und **Rimmer,** T. — „*Über die in der Atmosphäre enthaltenen Zerfallsprodukte des Radiums.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 617 bis 620, 1906.

Die Verff. teilen einige Methoden mit zur direkten quantitativen Bestimmung des in der Atmosphäre vorhandenen Gehaltes an Emanation und radioaktiver Induktion. Der zunächst nur für die stärker aktive Kellerluft ermittelte Emanationsgehalt wird gemessen durch den Sättigungsstrom, welcher in einem grossen, etwa 70 Liter fassenden Zinkgefäss mit

zentraler Stabelektrode sich einstellt, wenn das Gefäss das eine Mal direkt mit der Kellerluft, das andere Mal mit derselben etwa 10 mal durch eine verschlossene, Petroleum enthaltende Flasche getriebenen Luft gefüllt ist. Zur Berechnung ist die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten des Petroleums für Radiumemanation bei der Versuchstemperatur, die Menge des benutzten Petroleums und sein ursprünglicher Emanationsgehalt, der entweder mit dem der Atmosphäre ins Gleichgewicht gebracht und durch Auskochen zum Verschwinden gebracht wird, erforderlich. Die Anwendung dieser Methode in einem Keller in Wien ergab einen Emanationsgehalt von durchschnittlich 2×10^{-2} elektrostatischen Einheiten. Derselbe zeigte während einer Reihe von Tagen deutlichen Gang mit dem Barometerstand; er stieg mit fallendem Barometer, wie zu erwarten war.

Die Messung des Gehaltes an radioaktiver Induktion in der Atmosphäre geschieht auf zwei Wegen, indem einmal die Quantität der von der Induktion emittierten α-Strahlen, das andere Mal ihre γ-Strahlung ermittelt wird. Die erste Methode bedient sich eines Ebertschen Aspirators grosser Dimension. Die Kondensatorröhre wird zunächst an ihren Enden durch Kappen geschlossen und dann mit Hilfe des Blattelektroskops der Sättigungsstrom gemessen, der bei Ladung des zentralen Stabs auf — 200 Volt auftritt. Während der Stab fortdauernd geladen bleibt, wird dann durch die Röhre bei geöffneten Enden eine bestimmte Zeit lang ein Luftstrom mit bekannter Geschwindigkeit durchgesaugt. Hierauf wird die Röhre wieder geschlossen und von neuem der Sättigungsstrom gemessen, der jetzt definiert sein wird durch die α-Strahlenmenge, welche von der auf dem Kondensatorstab während der Expositionsdauer angesammelten Induktion ausgeht.

Die γ-Strahlenmenge, die von den in der freien Atmosphäre gebildeten Induktionen ausgeht, gibt sich vermöge ihrer grossen Durchdringungsfähigkeit dadurch zu erkennen, dass ein im Innern einer Zinkblechhülle eingeschlossenes Elektroskop um so grössere resp. kleinere Leitfähigkeit der abgeschlossenen Luft anzeigen wird, je grösser resp. kleiner die von aussen durch die Gefässwandung eintretende Strahlung ist. Die Beobachtung zeigte dementsprechend einen mit der Grösse des Potentialgefälles parallel gehenden Gang der Zerstreuung im Innern, da die Flächendichte der überall am Erdboden abgelagerten Induktionen um so grösser sein wird, je höher das Potentialgefälle ist. A. Becker.

1452. Hahn, O. — „*Über den Ionisationsbereich der α-Strahlen des Aktiniums.*“ Physik. ZS., Bd. 7, p. 557—563, 1906.

In zwei vorhergehenden Arbeiten hat Verf. den Ionisationsbereich in Luft für die verschiedenen α-Strahlen des Thors und der aus ihm sich bildenden Produkte festgestellt. Die vorliegende Mitteilung enthält eine nach denselben Methoden ausgeführte analoge Untersuchung über den Bereich der α-Strahlen der verschiedenen Aktiniumprodukte. Als solche sind neben dem Aktinium, das selbst keine α-Strahlen emittiert, das Radioaktinium, Aktinium X, Aktiniumemanation und Aktinium B, welches den aktiven Beschlag der induzierten Aktivität bildet, bekannt.

Die Untersuchung des in reinem Zustand leicht erhältlichen aktiven Beschlags auf einem dünnen Kupferdraht führt zu einer Ionisationskurve, deren Form die eines einheitlichen α-Strahlenprodukts ist. Sie beginnt bei einer Entfernung von 5,5 cm von der Strahlenquelle anzusteigen, erreicht ein starkes Maximum bei 3,6 cm und nimmt dann allmählich ab. Im

Gegensatz zu der beim aktiven Beschlag des Thoriums gefundenen Erscheinung ist also zu schliessen, dass der aktive Beschlag des Aktiniums eine einheitliche Sorte von α-Strahlen aussendet.

Der Ionisationsbereich der von Aktinium X ausgehenden α-Strahlen ist sehr schwer einwandsfrei festzustellen infolge der ausserordentlich reichlichen Emanationsabgabe dieses Produkts. Es ergibt sich hier die Notwendigkeit, das Aktinium X luftdicht mit einer dünnen Glimmerplatte zu bedecken, deren Hemmungskraft für die α-Strahlen durch einen besonderen Versuch ermittelt wird. Dann findet sich der Ionisationsbereich zu 6,55 cm, ein Wert, der wie die direkte Untersuchung der Emanation zeigt, durch deren Gegenwart keine Störung hat erleiden können, da das Durchdringungsvermögen der von der Emanation emittierten α-Strahlen nur 5,8 cm beträgt.

Die für Radioaktinium schliesslich erhaltene Kurve zeigt bei frisch hergestelltem Präparat völlig einheitlichen Charakter. Der Maximaldurchdringungsbereich für die hier vorliegenden α-Strahlen ist 4,8 cm. Nach kurzer Zeit macht sich an der Kurve die allmähliche Bildung von Aktinium X und der folgenden Produkte durch Auftreten von Knickpunkten bemerkbar, deren einer bei 6,6 cm deutlich auf die Gegenwart des ersteren Produkts hinweist.

Damit ist der Ionisationsbereich der α-Strahlen sämtlicher radioaktiver Stoffe mit Ausnahme derjenigen des Uraniums festgestellt. Es ist von Interesse zu konstatieren, dass die Reichweite der α-Teilchen der unmittelbar ineinander übergehenden Produkte des Aktiniums in ganz ähnlichem Verhältnis steht wie bei den entsprechenden Produkten des Thors mit der einzigen Ausnahme, dass ein dem Thorium C entsprechender Aktiniumkörper nicht zu bestehen scheint. Danach ist wohl anzunehmen, dass der Atomzerfall bei Thor und Aktinium sehr nahe in derselben Weise vor sich geht, wie denn auch grosse Ähnlichkeit in der Natur der Zerfallsprodukte beider Elemente besteht. A. Becker.

1453. Bloch, L. — „*Sur la mobilité des ions produits par la lampe Nernst.*" C. R., t. 143, p. 213—215, 1906.

Les ions présents dans l'air puisé au voisinage de la lampe Nernst n'ont pas tous même mobilité, sans doute à cause des inégalités de température de l'appareil. Les mobilitées moyennes tant des ions négatifs que des ions positifs, semblent voisines de 0,30 mm, avec des valeurs qui peuvent atteindre 0,35 mm. pour les ions les plus mobiles et descendre au dessous de 0,15 mm. pour les ions les moins mobiles (qui sont aussi les moins nombreux).

En opérant sur les gaz complètement refroidis on obtient des mobilités voisines de 0,02 mm., de même ordre par suite que celles mesurées pour les gros ions dans le cas des gaz de la flamme (E. Bloch, Journ. de Phys., nov. 1905). C. Marie.

1454. Marbe, K. — „*Objektive Bestimmung der Schwingungszahlen Königscher Flammen ohne Photographie.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 543 bis 546, 1906.

Der Verf. gibt ein einfaches, sinnreiches Verfahren an zur objektiven Fixierung der Schwingungen Königscher Flammen, das darin besteht, dass über der schwach russenden Azetylenflamme ein Papierstreifen mit gleichförmiger Geschwindigkeit vorbeigezogen wird. Brennt die Flamme unbeeinflusst von Schwingungen der Königschen Membran, so erhält man auf

dem Papier einen fortlaufenden Russstreifen; wird dagegen die Membran in Schwingungen versetzt, so brennt die Flamme periodisch bald länger, bald kürzer und erzeugt auf dem Papierstreifen einzelne nebeneinanderliegende Russflecke, deren Zahl die Ermittelung der Schwingungszahl der Membran gestattet. Das Verfahren wird seiner Einfachheit halber überall dort anwendbar sein, wo es möglich ist, die zu messenden Schwingungen eines Systems auf die Membran zu übertragen. Verf. zeigt in der vorliegenden Abhandlung derartig fixierte Stimmgabel- und Telephonmembranschwingungen. A. Becker.

1455. Ehrenfest, P. — „*Bemerkung zu einer neuen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 527—528, 1906.

Im Jahre 1905 hat J. H. Jeans eine Ableitung des genannten Gesetzes gegeben durch Betrachtungen über die Dimensionen der die Strahlung bestimmenden Faktoren. Verf. zeigt nun, dass die betreffende Herleitung Willkürlichkeiten enthält, die bei anderer Wahl ebensogut zu ganz anderen Resultaten hätte führen können. A. Becker.

1456. Pohl, R. — „*Bemerkung zur Arbeit des Herrn Bose über Widerstandsänderungen dünner Metallschichten durch Influenz.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 500—502, 1906.

Auf sinnreiche Weise hat Bose in einer Arbeit der Physik. ZS. dieses Jahres p. 373 einen Nachweis der Leitungselektronen in Metallen führen zu können geglaubt, indem er eine äusserst dünne Metallschicht der Influenzwirkung eines sehr hoch geladenen, sehr nahe stehenden Kondensators aussetzte und dadurch eine Widerstandsänderung der Schicht beobachtete, die er dem Einfluss des elektrischen Feldes auf die Bewegung der Elektronen zuschrieb. Der Verf. vorliegender Veröffentlichung hat die obige Versuchsanordnung nachgebildet und dabei gefunden, dass ein kleiner im Sinne einer Widerstandsänderung sprechender Effekt auf ein störendes Überfliessen der Elektrizität der Kondensatorbelegungen auf die Metallschicht zurückgeführt werden muss und dass nach Ellimination dieser Fehlerquelle kein Einfluss der Ladung auf den Widerstand beobachtbar wird, der auch nur 0,5 ‰ des Anfangswiderstands betragen könnte. Ungefähr gleichzeitig hat auch Bose dies erkannt und deshalb die früher ausgesprochenen Resultate zurückgezogen. A. Becker.

1457. Fournel, P. — „*Sur la détermination des points de transformation de quelques aciers par la méthode de la résistance électrique.*" C. R., t. 143, p. 46—49, 1906.

Pour les échantillons étudiés (analyse au mémoire) on a obtenu les points critiques suivants:

	I	II	III	IV	V
A_1	—	670°	695°	730°—770°	730°—750°
A_2	775°	780°	740°		
A_3	880°	890°	790°		

A_1 correspond à la dissociation de la cémentite, A_2 à la transformation du fer α en fer β, A_3 au passage du fer β au fer γ.

C. Marie.

1458. Fournel, P. — *„Sur les variations de la résistance électrique des aciers en dehors des régions de transformation.“* C. R., t. **143**, p. 287 à 288, 1906.

Les expériences relatées plus haut (voir l'extrait précédent) montrent que la résistance électrique d'un acier croît d'abord suivant une loi linéaire puis à partir d'une température qui dépend de la composition de l'alliage, la courbe se relève et devient parabolique.

Si on représente les variation de la résistance en fonction du temps $\frac{dR}{dt}$ en fonction de t on obtient pour les échantillons étudiés un ensemble de deux droites: une parallèle a l'axe des températures et une oblique. (Courbes au mémoire.) Ces deux droites se raccordent à une température d'autant plus basse que la valeur Σ est plus grande. (Σ représente pour chaque échantillon la somme des produits des teneurs en carbone, silicium, etc. multipliées par les poids atomiques correspondants).

C. Marie.

1459. Costanzo, G. — *„Über eine neue Methode, den Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten zu bestimmen.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 505—507, 1906.

Die neue Methode ist im wesentlichen eine Kombination zweier Methoden, die in der Praktischen Physik von Kohlrausch — z. B. 1896 unter 2. und 3. auf Seite 121 — zu finden sind. Durch die Kombination wird die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit unabhängig von der Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten des benutzten Gefässes. Ein zylindrisches Glasgefäss mit langem, genau kalibriertem Hals wird genau bis zu einer unteren Marke am Hals mit der Flüssigkeit bei 0^0 gefüllt und gewogen, dann in Wasser von bestimmter Temperatur bis zur gleichen Marke gesenkt und wieder gewogen, schliesslich, nachdem die Verschiebung der Kuppe infolge der veränderten Temperatur beobachtet worden ist, zusammen mit dem Wasser auf eine bestimmte höhere Temperatur gebracht, wieder gewogen und die abermalige Kuppenänderung abgelesen. Um daraus den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit zu erhalten, muss endlich noch das innere und äussere Volumen des Gefässes bis zur untersten Marke bei 0^0 und die Dichte des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen bekannt sein. Die Methode darf demnach kaum als einfach angesehen werden, besonders, wenn man sich die Schwierigkeit vergegenwärtigt, welche mit dem Einhalten der unteren Marke während der Wägung in Wasser zweifellos verbunden ist, und welche der Verf. nicht berücksichtigt zu haben scheint.

A. Becker.

Stöchiometrie.

1460. Flavitzky, Flavian. — *„Sur les lois des actions réciproques des corps solides au sein des mélanges réfrigérants et des alliages eutectiques.“* Bull. soc. chim. (3), t. 35, p. 478—493, 1906.

1. Loi des dépressions moléculaires égales.

En étudiant la composition d'un cryohydrate et l'abaissement du point de fusion correspondant à chacun de ses constituants on arrive à la relation simple suivante:

„Le produit du nombre des molécules d'un corps par leur poids et par l'abaissement observé du point de fusion est égal au produit des quantités correspondantes de l'autre.“

Cette relation peut se résumer par la formule

$$N_0T_0M_0 = N_1T_1M_1 = \ldots . \quad \text{(I)}$$

dans la quelle N_0 et N_1 sont les nombres de molécules des corps constituant le cryohydrate ou l'eutectique, T_0 et T_1 les abaissements des points de fusion de chacun des corps pris par rapport au point de fusion du mélange et M_0, M_1 les poids moléculaires.

Pour l'acide acétique et l'eau par exemple le cryohydrate fond a — 17° contient 58,8 % de $C_2H_4O_2$ et si on calcule les produits précédents on obtient les deux valeurs sensiblement égales 11,35 et 11,23.

La loi précédente peut encore se formuler ainsi:

„Dans les cryohydrates et les alliages eutectiques, les abaissements observés des points de fusion des parties composantes sont inversements proportionnels à leurs masses chimiques considerèes comme dissolvants."

Inversement des relations précédentes connaissant $M_0M_1T_0$ et T_1 on peut calculer N_0 et N_1 c'est-à-dire calculer le composition du mélange. Cette méthode de calcul qui donne une vérification expérimentale des lois précédentes a été appliquée aux mélanges les plus divers. (Eau + acide acétique, eau + acide formique, eau + glycerine, acide acétique + glycerine, acide azotique + eau, acide sulfurique et acide menohydrate, $NaCl + KCl$, $HgI_2 + HgBr_2$, $Cd + Tl$, $Tl + Hg$, $PbMg_2 + Mg$). Les résultats expérimentaux sont d'accord avec les compositions calculées.

2. Loi des dépressions moléculaires multiples.

Des relations précédentes on peut déduire le polymérisation relative des molécules considérées.

En effet en représentant les molécules polymerisées sous la forme $(M_0)p$ et $(M_1)q$ l'équation 1 devient

$$N_0(M_0)pT_0 = N_1(M_1)qT_1 \quad \text{(II)}$$

d'on $N_0pM_0T_0 = N_1qM_1T_1$ et comme $N_1 = 1/N_0$

$$N_0^2pM_0T_0 = qM_1T_1$$

et finalement

$$\frac{q}{p} = \frac{N_0M_0T_0}{N_1M_1T_1} = \frac{N_0^2M_0T_0}{M_1T_1} \quad \text{(III)}$$

Quand $p = q$ on à la loi des dépressions moléculaires égales. Dans le cas contraire on à la loi des dépressions moléculaires multiples. La polymérisation relative de deux molécules $(M_0)p$ et $(M_1)q$ se trouve facilement; on tire le rapport $\frac{q}{p}$ de l'équation III et en peut toujours trouver deux nombres entiers et simples qui puissent satisfaire l'équation.

On trouvera dans le mémoire un grand nombre d'exemple se rapportant aux valeurs suivantes de $\frac{q}{p}$: $^1/_2$, $^2/_3$, $^3/_4$, $^1/_5$.

3. Loi d'équivalence des dépressions moléculaires.

Cette loi se déduit des deux autres; elle répond à la question de savoir si la polymérisation relative d'un corps par rapport à un autre reste la même si on le compare à un autre. En fait les résultats expérimentaux répondent par l'affirmation: l'acide acétique et la glycérine sont également polymérisés par rapport à l'eau et sont également polymerisés l'un peu rapport à l'autre.

La loi d'équivalence des dépressions moléculaires pour le cas général peut être formulée de la manière suivante:

Si une substance solide à molécule polymerisée (M)p montre l'égalité des dépressions moléculaires par rapport à deux autres corps à molécules $(M_1)q$ et $(M_2)r$ la même polymérisation se manifeste aussi quand en compare ces deux derniers corps l'un avec l'autre.

C'est une application du principe en vertu duquel deux quantités égales à une troisième sont égales entre elles.

Cette remarque permet de determiner à l'état solide le dégré de polymérisation des molécules des éléments et de leurs combinaisons quelque soit d'ailleurs leur état d'allotropie. C. Marie.

1461. Pécheux, H. — „*Détermination à l'aide des pyromètres thermo-électriques, des points de fusion des alliages de l'aluminium avec le plomb et le bismuth.*" C. R., t. 143, p. 397—398, 1906.

Les résultats obtenus avec les couples Platine—Platine iridié, et Nickel—Cuivre sont concordants; la sensibilité de ce dernier couple qui est deux fois et demie plus élevée que celle du premier le recommande dans la pratique. C. Marie.

1462. Malfitano, G. — „*Sur les variations de la grandeur micellaire dans le colloïde hydrochloroferrique.*" C. R., t. 142, p. 1277—1279, 1906.

L'examen des phénomènes présentés par la filtration des solutions colloïdales de fer à travers le collodion amène à concevoir les faits de la manière suivante. La préparation colloïdale primitive serait constituée par un mélange de micelles dont chacune serait formée par 1, 2, 3 ou 4 molécules de $Fe_2O_6H_6$ groupées auteurs de l'ion H d'un couple HCl. Les micelles à 1 ou 2 molécules de $Fe_2O_6H_6$ pourraient seules s'insinuer à travers les pores du collodion ou elles resteraient fixées d'abord; la membrane une fois imprignée les suivantes pourraient la franchir. L'étude des phénomènes d'osmose électrique est d'accord avec cette interprétation.

En définitive il apparait que les dimensions des particules varient en raison inverse de leur teneur en chlore; les variations des phénomènes optiques dans les solutions colloïdales s'accordent suffisamment avec cette opinion. C. Marie.

1463. Berthelot, M. — „*Sur l'absorption de l'azote par les substances organiques. déterminée à distance sous l'influence des matières radioactives.*" C. R., t. 143, p. 150—152, 1906.

L'expérience montre que les matières radioactives se comportent, dans une certaine mesure, à la façon de l'effluve électrique pour déterminer la fixation de l'azote et celle de l'oxygène sur les composés organiques. On constate d'ailleurs dans ces actions que les radiations émises par le radium manifestent dans leurs effets chimiques des effets de pénétrabilité inégaux, correspondant aux diversités signalées par les physiciens.

C. Marie.

1464. Morel Kahn, H. — „*Solubilité du carbone dans le carbure de calcium.*" C. R., t. 143, p. 49—51, 1906.

Les résultats obtenus montrent que l'on se trouve en présence d'un simple phénomène de dissolution du graphite dans le carbure de calcium, phénomène limité seulement par la décomposition du solvant.

La valeur la plus élevée obtenue est de 5,09 $^0/_0$ de graphite; elle correspond à une intensite de 500—600 ampères et à une durée de chauffé de 6,30 m.; le poids de carbure chauffé était de 200 grammes.

C. Marie.

1465. Jones, Harry C. and **McMaster,** Leroy. — „*The Conductivity and Viscosity of Solutions of certain Salts in Water, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol, Acetone and Binary Mixtures of these Solvents.*" Amer. Chem. Journ., 36, p. 325—409, 1906.

This investigation is a continuation of the work of Jones and Lindsay (Amer. Chem. Journ., 28, p. 329, 1902; SZ. f. physik. Chem., 56, p. 129, 1906), Jones and Carroll (Amer. Chem. Journ., 32, p. 521, 1904; ZS. f. physik. Chem., 56, p. 129, 1906) and Jones and Bingham (Amer. Chem. Journ., 34, p. 481, 1905), on the condition of certain substances dissolved in mixtures of certain solvents. The substances used in this work are lithium bromide and cobalt chloride. The solvents are: Water, methyl alcohol, ethyl alcohol and acetone, and mixtures of each with all of the others.

The conductivities of a large number of solutions in mixtures of the solvents having widely different compositions were measured at 0° and 25°. The temperature coefficients of conductivity in the pure and mixed solvents were also worked out.

The viscosities of a fairly large number of the solutions were also measured at 0° and 25°. This applies to solutions of lithium bromide.

The following facts were established and conclusions reached:

The conductivities, in the case of mixtures of the alcohols with water, exhibit a minimum. The same fact was found to be true in the mixtures of acetone with water.

The minimum in conductivity was found to be more pronounced at the lower temperature, and has been shown to be intimately connected with the minimum in fluidity observed in the above mixtures.

The authors point out that a diminution in the fluidity of the solvent, which would effect a corresponding decrease in ionic mobility, is an important factor in causing the minimum of conductivity. They, however, do not believe that this accounts entirely for the conductivity minimum. The change in the size of the ionic sphere, or the atmosphere which surrounds the ion, should be taken into account. The work of Jones and his students has shown that this sphere becomes larger the lower the temperature, whence the above result.

The equation

$$m_1{}^1 H = \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_2 - \eta_1} = \text{const.}$$

was tested, and the conclusion (cf. Jones and Bingham) confirmed that the hyperbola and not the straight line is the normal curve for viscosity.

Some interesting results were obtained in mixtures of acetone with the other solvents.

Lithium bromide in mixtures of acetone with the alcohols gave fluidity results that conform to the law of averages, indicating that no more complex aggregates exist in the mixtures, than in the single solvents. The conductivity of lithium bromide in mixtures of acetone with the alcohols showed a pronounced maximum. This maximum must be due primarily to a diminution in the dimensions of the atmosphere about the ions.

Cobalt chloride in some of the acetone mixtures, gave at ordinary temperatures negative temperature coefficients. This is due in part to the diminishing dissociation more than overcoming the effect due to

the increasing velocity of the ions, but probably also to the fact that the solvates formed in these cases may be more stable at the higher temperature.

We have found also, in a given mixture of solvents a dilution where the temperature coefficient of conductivity is practically zero. The author (Jones).

Chemische Mechanik.

1466. Žemčužnyj, S. F. — „*Zink-Antimonlegierungen.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 384—399, 1906.

Die Aufnahme des Schmelzdiagrammes dieser Legierungen bestätigte im wesentlichen die auf gleichem Wege erhaltenen Ergebnisse Mönkemeyers (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 43, p. 182, 1905), ergab aber doch auch einige bisher nicht bekannte Tatsachen. Die Erstarrungskurven wurden mit dem selbsttätigen Registrierapparat aufgenommen.

Der Schmelzpunkt des Zinks (419^0) wird durch Antimonzusatz bis zu einem eutektischen Punkte bei $412{,}5^0$ (mit 1,21 Atomproz. Sb) erniedrigt. In antimonreicheren Schmelzen steigt die Schmelzpunktslinie wieder an bis zu einem Maximum bei 566^0 mit 40 Atomproz. Sb; auf diesem Zweig scheidet sich primär beim Abkühlen Zn_3Sb_2 ab, welches bei 358^0 eine polymorphe Umwandlung erleidet, die mit abnehmendem Antimongehalt infolge von Unterkühlungserscheinungen bei etwas tieferen Temperaturen eintritt. Mischkristalle mit Zink sind nicht anzunehmen.

Durch weiteren Zusatz von Antimon sinkt vom Schmelzpunkt des Zn_3Sb_2 die Schmelzlinie wieder bis zu einem eutektischen Punkt bei 482^0 (61,9 Atomproz. Sb), wo neben Zn_3Sb_2 Antimon auskristallisiert. Von hier aus steigt die Schmelzlinie ziemlich geradlinig bis zum Schmelzpunkt des Antimons.

Bei allen Legierungen mit ca. 50—90 Atomproz. Sb zeigt sich nach dem totalen Erstarren im eutektischen Punkte eine erhebliche Wärmeentwickelung, die die Temperatur der Legierung sprungweise um etwa 50 bis 80^0 erhöht, was durch die Umwandlung

$$Zn_3Sb_2 + Sb = 3ZnSb$$

bedingt ist. In der soeben geschilderten Schmelzkurve fehlt nämlich die primäre Abscheidung von ZnSb nur infolge von Verzögerungserscheinungen. Werden diese durch rechtzeitiges Impfen mit ZnSb ausgeschlossen, so setzt sich bei 55 Atomproz. und 537^0 an die absteigende Schmelzlinie von Zn_3Sb_2 ein anderer absteigender Ast an, auf dem sich primär ZnSb abscheidet; beim Abkühlen von Schmelzen mit 40—55 Atomproz. Sb findet demnach bei 537 eine Reaktion des primär abgeschiedenen Zn_3Sb_2 mit der Schmelze unter Bildung von ZnSb statt. Die Schmelzlinie von ZnSb trifft die des Antimons im eutektischen Punkt ZnSb—Sb bei 505^0 und 68,5 Atomproz. Sb.

Mischkristalle treten im ganzen System nicht auf. Die genaue Untersuchung des Kleingefüges bestätigte die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Folgerungen vollständig (vgl. die Tafeln in der Originalarbeit).

Koppel.

1467. Žemčužnyj, S. F. — „*Über die Legierungen des Magnesiums mit Silber.*" ZS. f. anorg. Chem., Bd. 49, p. 400—414, 1906.

Genauere Angaben über die Magnesium-Silberlegierungen lagen bisher nicht vor.

Die Aufnahme des Schmelzliniendiagrammes (aus den mit Hilfe des Registrierpyrometers bestimmten Abkühlungskurven) ergab die Existenz der Verbindungen Mg_3Ag und MgAg. Die gesamte Schmelzlinie besteht aus fünf Ästen, die durch die folgenden singulären Punkte bestimmt werden.

	Atomproz. Ag	Temperatur
Schmelzpunkt von Mg (A)	0	649 °
Eutektischer Punkt Mg + Mg_3Ag (B) . .	17,3	469 °
Umwandlungspunkt $Mg_3Ag \rightleftarrows$ MgAg (C)	22,57	492 °
Schmelzpunkt von MgAg (D)	50	820 °
Eutektischer Punkt MgAg + Ag (E) . .	65,9	756 °
Schmelzpunkt von Ag (F)	100	954 °

Auf dem Kurvenstück AB scheiden sich Magnesiumkristalle aus; bei weiterem Zusatz von Ag treten dann von B bis C primär die Kristalle Mg_3Ag auf, denen von C an Mischkristalle von MgAg (mit mindestens 34,6 Atomproz. Ag bei 492 °) bis zum Schmelzpunkt dieser Verbindung (D) folgen. Beim Abkühlen einer Schmelze, deren Zusammensetzung zwischen D und C liegt, tritt also zuerst Kristallisation von Mischkristallen ein und bei B (492 °) reagieren diese mit der noch vorhandenen Schmelze unter Bildung von Mg_3Ag, das umgekehrt beim Erwärmen auf 492 ° in Mischkristalle und Schmelze zerfällt. Aus Schmetzen mit mehr als 50 Atomproz. Silber scheiden sich magnesiumreiche Mischkristalle von MgAg (mit höchstens 62,6 Atomproz. Ag) ab, neben denen in E zuerst Silbermischkristalle mit höchstens 71,85 Atomproz. Ag auftreten, die bis 954° natürlich immer magnesiumärmer werden.

Die atomare Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiums (hervorgebracht durch 1 Atom Ag in 100 Atomen Mg) ist 6,8—7 °, für Silber ist sie zu 3,9—5,25° gefunden worden, während sich 13,28 ° berechnet; dies wird durch die erwähnte Bildung fester Lösungen bedingt.

Die Untersuchung des Kleingefüges bestätigt die oben angeführten Folgerungen aus dem Schmelzdiagramm vollständig (vgl. die Tafeln im Text). Die Magnesium-Silberlegierungen sind viel spröder als die Komponenten, die magnesiumreichen sind viel empfindlicher gegen Feuchtigkeit als Mg selbst. Koppel.

1468. Matignon, C. et **Trannoy,** R. — „*Catalyseurs oxydants et généralisation de la lampe sans flamme.*" C. R., t. 142, p. 1210—1212, 1906.

Dans toute réaction qui thermodynamiquement possible dans certaine condition de température ou de pression, ne se produit cependant pas ou avec une lenteur considérable on dit qu'il y a frottement chimique; le calcul de l'énergie libre d'une réaction ou de sa valeur approchée à l'aide de la chaleur brute et des corrections indiquées par M. Berthelot permet de reconnaître ces réactions.

Dans le cas des réactions à frottement il y a lieu de rechercher un agent catalysateur qui substitue à la réaction à frottement envisagée plusieurs réactions sans frottement chimique et dont la résultante est la réaction cherchée.

Les catalyseurs seront classés d'après les réactions produites en agents oxydants, hydrogénants, chlorurants, hydrolysants, etc. etc. l'un deux peut servir de catalyseur pour des réactions de natures diverses.

Les auteurs donnent ensuite à l'appui de ces considérations générales un certain nombre d'exemples. C. Marie.

1469. Job, André. — „*Oxydations par l'air. Problème de la comparaison des vitesses.*" C. R., t. 142, p. 1413—1416, 1906.

Cette étude exige pour donner des résultats utilisables que l'on maintienne le liquide à oxyder saturé d'oxygène dissous; elle exige également que l'on puisse déterminer la vitesse initiale d'oxydation, et que la température reste constante.

L'auteur y arrive au moyen d'un dispositif qui sera décrit en détail plus tard et qui comprend essentiellement un dispositif d'agitation énergique en vase clos et un manomètre enregistreur extrêmement sensible.

C. Marie.

Thermochemie.

1470. de Forcrand. — „*Recherches sur la Rubidine, la Caesine et la Lithine.*" C. R., t. 142, p. 1252—1254, 1906.

Rubidine hydratée, $RbOH + H_2O$.

$RbOH$ sol. + H_2O liq. = $RbOH + H_2O$ sol. + 10,562 cal.

Caesine.

$CsOH$ sol. + H_2O liq. = $CsOH + H_2O$ sol. . . . + 12,106 cal.

Lithine.

$LiOH$ sol. + H_2O liq. = $LiOH + H_2O$ sol. . . . + 3,757 cal.

C. Marie.

1471. de Forcrand. — „*Sur les chlorures et sulfates de rubidium et de caesium.*" C. R., t. 143, p. 98—102, 1906.

On trouve:

1. Chlorures:

Rb sol. + HCl sol. = RbCl sol. + H gaz + 77,63 cal.
Cs sol. + HCl sol. = CsCl sol. + H gaz + 81,55 cal.
Rb sol. + Cl gaz = RbCl sol. + 105,94 cal.
Cs sol. + Cl gaz = CsCl sol. + 109,86 cal.

2. Sulfates:

$Rb_2 + S + O_4 = Rb_2SO_4$ + 344,68 cal.
Rb sol. + SO_4H_2 sol. = H gaz + $RbHSO_4$ sol. + 83,47 cal.
Rb sol. + $RbHSO_4$ sol. = H gaz + Rb_2SO_4 sol. + 67,30 cal.
Rb_2SO_4 + aq = Rb_2SO_4 dissous à 15° — 6,66 cal.
$RbHSO_4$ + aq = $RbHSO_4$ dissous à 15° — 3,75 cal.
$Cs_2 + S + O_4 = Cs_2SO_4$ + 349,83 cal.
Cs sol. + SO_4H_2 sol. = H gaz + $CsHSO_4$ sol. + 88,00 cal.
Cs sol. + $CsHSO_4$ sol. = H gaz + Cs_2SO_4 sol. + 67,93 cal.
Cs_2SO_4 + aq = Cs_2SO_4 dissous à 15° — 4.97 cal.
$CsHsO_4$ + aq = $CsHSO_4$ dissous à 15° — 3,73 cal.

L'auteur compare en outre ces résultats avec ceux obtenus pour les sulfates des métaux alcalins et alcalino-teneux et montre que les huit métaux considérés

$$\left(Na, K, Rb, Cs, \frac{Ca}{2}, Li, \frac{Sr}{2}, \frac{Ba}{2}\right)$$

se partagent nettement en deux groupes dont l'un (Na, K, Rb, Cs) comprend des métaux dont l'affinité croît notablement et régulièrement avec le poids atomique et dont l'autre comprend des métaux pour lesquels l'affinité reste a peu près constante.

C. Marie.

Elektrochemie.

1472. Bäumler, Chr. — *„Über die Trennung der Energieverluste in Voltametern."* ZS. f. Elektrochem., Bd. 12, p. 481—484, 1906.

Die Methode der Untersuchung der elektrolytischen Polarisation in einer Wheatstoneschen Brückenkombination mit Wechselstrom ergibt für das in einem Zweig der Brücke mit vorgeschalteter Selbstinduktion liegende Voltameter einen Widerstandswert, der grösser ist, als sich aus den Dimensionen des Voltameters und der Leitfähigkeit des Elektrolyten berechnet; diese Erhöhung kann sowohl durch „freiwillige Depolarisation", als auch durch wirkliche Erhöhung des Leitungswiderstandes infolge Bildung schlecht leitender Schichten an den Elektroden gedeutet werden; die erstere Auffassung ist die gebräuchliche. Der Verf. beschreibt eine Methode zur Trennung dieser Energieverluste unter Zuhilfenahme eines Oszillographen. Die Details sind im Auszuge nicht wiedergebbar. Experimentelles Belegmaterial wird nicht erbracht. E. Abel.

1473. Broca, A. et **Turchini**, S. — *„Résistance des électrolytes pour les courants de haute fréquence."* C. R., t. 142, p. 1187—1189, 1906.

Les auteurs ont constaté précédemment (C. R., t. 140, p. 1228) que la théorie de lord Kelvin relative à la résistance des conducteurs cylindriques pour les courants de haute fréquence conduit dans les cas des métaux à des résultats qui présentent avec l'expérience des différences systématiques; ils ont étendu ces expériences aux électrolytes et en employant un cylindre de 6 cm de diamètre et de 10 cm de long rempli d'eau acidulée ils ont obtenus des résultats suffisamment nets. Les électrodes étaient constituées par deux lames de platine de 6 cm de diamètre.

Si on appelle R_f la résistance en haute fréquence et R_c la résistance en basse fréquence, supposée égale à celle qui existe en courant continu on obtient:

1. Pour l'eau acidulée très étendue et sulfate de cuivre

$$\frac{R_f}{R_c} = 1.$$

2. Eau acidulée à $\frac{1}{10}$.		3. Eau acidulée au maximum de conductibilité.	
fréquence	$\frac{R_f}{R_c}$	fréquence	$\frac{R_f}{R_c}$
3000000	0,77	3000000	0,79
2000000	0,9	1000000	0,71
500000	0,8	900000	0,71
190000	0,8	500000	0,71
		190000	0,71

En somme le résultat obtenu est le suivant: quand la conductibilité est suffisante pour permettre l'observation d'un changement de résistance d'un électrolyte, l'échauffement de celui ci est moindre avec le courant de haute fréquence qu'avec le courant de basse fréquence de même intensité efficace, contrairement à ce que la théorie semble faire prévoir.

C. Marie.

1474. Walden, P. — *„Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. II. Teil. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 54, p. 129—230.

Diese und die folgenden Abhandlungen bilden die Fortsetzung der vom Verf. im Jahre 1900 begonnenen Untersuchungen, deren erster Teil in diesem Centralblatt vom Verf. selbst referiert wurde (vgl. dieses Centralblatt, Bd. 1, p. 224). Um die dissoziierenden Kräfte der verschiedensten Lösungsmittel miteinander vergleichen zu können, um die Abhängigkeit dieser Grösse sowohl von der chemischen Konstitution wie auch von den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel zu ergründen, war es notwendig, einen Elektrolyten in allen zugänglichen Lösungsmitteln zu lösen und dessen Leitfähigkeit in dem gesamten zugänglichen Konzentrationsintervall: von der Sättigungskonzentration bis zur unendlichen Verdünnung zu bestimmen. Als „Normalelektrolyt" wurde Tetraäthylammoniumjodid gewählt, ein Salz, welches in den meisten organischen Lösungsmitteln hinreichend löslich ist und infolge seiner chemischen Natur die einfachsten Verhältnisse zu offenbaren versprach. In den meisten Fällen wurden die Leitfähigkeiten bei zwei Temperaturen: bei 0° und bei 25° bestimmt, woraus sich der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit berechnen liess. In vielen Fällen wurden ausser dem Tetraethylammoniumjodid auch andere Salze in den Kreis der Untersuchung gezogen. So z. B. KJ, $AgNO_3$, $CoBr_2$, CaJ_2, MnJ_2, $FeCl_3$ u. a. m.

In den Lösungen der verschiedenen Salze in den Aldehyden treten Anomalien auf, welche sich sowohl äusserlich durch die Färbung bzw. Entfärbung der Lösungen wie auch wesentlich durch eine zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit kund geben. Diese Anomalien treten insbesondere bei den Aldehyden der Fettreihe auf. Die Lösungen des Normalelektrolyten in den aromatischen Aldehyden hingegen sind relativ beständig.

Dasselbe bezieht sich auch auf Säuren und ihre Derivate: Säureanhydride, -chloride und -bromide. Auch diese Lösungen sind sowohl in bezug auf ihre Farbe, wie auch in bezug auf die Leitfähigkeit veränderlich. Daher kommt den für sie ermittelten Werten nicht der Grad der Sicherheit zu, wie es für andere Lösungen der Fall ist.

Eine chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Lösungsgenossen liess sich schliesslich auch in der Gruppe der Ester konstatieren, und zwar besonders in denjenigen Fällen, wo wegen der geringen Löslichkeit des Normalelektrolyten die Auflösung in der Wärme oder durch andauerndes Schütteln bewirkt werden musste.

Im Anschluss an die untersuchten Schwefelverbindungen sind auch Dimethylsulfid und Äthylmerkaptan in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Jedoch erwies sich die Dissoziation in diesen beiden Lösungsmitteln als unmessbar gering.

Ebenso gering ist das Ionisierungsvermögen des Tetranitromethans und des Methylaldoxins.

Aus dem ermittelten Zahlenmaterial ist es dem Verf. gelungen, eine Reihe von wichtigen Regeln und Gesetzen abzuleiten.

Was zunächst den Einfluss der chemischen Konstitution auf die dissoziierende Kraft anbetrifft, so sind als die Träger der letzteren die mehrwertigen Elemente: Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel anzusehen. Insbesondere wird die Fähigkeit auf das Lösungsmittel durch Karboxyl-, Hydroxyl-, Keto-, Aldehyd-, Zyan-, Rhodan-, Nitro-, Amido- und

Sulfogruppen übertragen. Führt man mehrere Radikale in ein Lösungsmittel ein, so tritt in den meisten Fällen eine Übereinanderlagerung der Wirkungen ein.

Das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen behält auch in den nichtwässerigen Lösungen seine Gültigkeit.

Die Annahme von Dutoit und Aston von dem Bestehen eines Parallelismus zwischen dem Assoziationsgrad des Lösungsmittels einerseits und der Leitfähigkeit oder auch der dissoziierenden Kraft erwies sich als völlig unzutreffend.

Dagegen besteht zweifellos ein direkter Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und dem Dissoziationsgrad des Normalelektrolyten in demselben (Regel von Thomson und Nernst). Dieser Zusammenhang lässt sich sogar durch ein quantitatives Gesetz ausdrücken, welches vom Verf. in folgendem Satz formuliert wird:

„Falls Lösungen ein und desselben Normalelektrolyten in verschiedenen Solvenzien den gleichen Dissoziationsgrad besitzen, so repräsentiert das Produkt aus der Dielektrizitätskonstante × Kubikwurzel der Verdünnung für alle Lösungen praktisch einen konstanten Wert:

$$\text{falls gegeben } \alpha = \alpha_1, \text{ so } \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} = \frac{\sqrt[3]{v_1}}{\sqrt[3]{v}}.\text{“}$$

Die Grenzwerte der Leitfähigkeit für die unendliche Verdünnung stehen in keinem erkennbaren Zusammenhang zur Dielektrizitätskonstante, wohl aber zu den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Auch hier tritt eine sehr einfache Gesetzmässigkeit zutage:

„Das Produkt aus dem Grenzwert Λ_∞ (bei 25°) und dem Temperaturkoeffizienten (zwischen 0° und 25°) ist konstant und schwankt um einen Mittelwert von 1,30:

$$\Lambda_\infty \cdot c = \text{konst.} = 1{,}30.\text{“}$$

Riga, Polytechnikum, Physiko-chemisches Laboratorium.

Centnerszwer.

1475. Walden, P. — *„Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. III. Teil. Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen.“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 207—249, 1906.

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung behandelt der Verf. die Koeffizienten der inneren Reibung reiner Lösungsmittel. Zur Anwendung kamen meist dieselben Lösungsmittel, welche vom Verf. auf ihr Ionisierungsvermögen hin (vgl. vorstehendes Ref.) untersucht worden sind. Die innere Reibung ist nach der bewährten Methode von Poiseuille-Ostwald bestimmt worden und nach der Formel

$$\eta_s = \eta_w \frac{d_s \cdot \tau_s}{d_w \cdot \tau_w}$$

berechnet, wo die mit s bezeichneten Buchstaben sich auf das zu untersuchende Lösungsmittel, die mit w bezeichneten auf das Wasser, als Normalsubstanz beziehen. Die Messungen sind bei 0° und bei 25° ausgeführt und daraus der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung,

$$a = \frac{1}{\eta_t} \cdot \frac{\eta_0 - \eta_t}{t}$$

berechnet worden. Einen Auszug aus den Tabellen liefert folgende Zusammenstellung:

Lösungsmittel	Viskosität		Temperaturkoeffizient der Viskosität α	$\frac{\eta_{25}}{\alpha}$
	η_0	η_{25}		
1. Glykol	0,5699	0,1679	0,0957	—
Benzoylessigsäureester	0,265	0,0805	0,0918	—
Anisaldehyd	0,1389	0,0422	0,0917	0,46
Zitrakonsäureanhydrid	0,0740	0,0338	0,0476	—
Formamid	0,0692	0,0323	0,0457	—
Salizylaldehyd . . .	0,0596	0,0281	0,0448	—
Zyanessigsäuremethylester	0,0555	0,0261	0,0451	0,58
Zyanessigsäureäthylester	0,0506	0,0250	0,0410	—
Asym. Schwefligsäureäthylester . . .	0,0440	0,0238	0,0339	—
10. Milchsäurenitril . .	0,0435	0,0222	0,0384	—
Malonsäuredimethylester	0,0370	0,0200	0,0339	—
Benzylzyanid . . .	0,0338	0,0193	0,0299	—
Nitrobenzol	0,0307	0,0182	0,0272	—
Schwefelsäuredimethylester . .	0,0270	0,0176	0,0212	—
Schwefelsäurediäthylester	0,0264	0,0160	0,0259	—
Furfurol	0,0248	0,0149	0,0262	0,57
Benzaldehyd . . .	0,0229	0,0140	0,0257	—
Phenylsenföl . . .	0,0222	0,0139	0,0238	—
Benzonitril	0,0194	0,0125	0,0224	0,54
20. Isobuttersäureanhydrid	0,0193	0,0122	0,0234	—
Äthylalkohol . . .	0,0179	0,0108	0,0262	0,41
Epichlorhydrin . . .	0,0155	0,0103	0,0204	—
Pyridin	0,0133	0,00891	0,0199	0,45
Essigsäureanhydrid .	0,0130	0,00860	0,0202	0,43
Nitrosodimethylin . .	0,0119	0,00842	0,0166	0,52
Sym. Schwefligsäureäthylester . . .	0,0119	0,00839	0,0167	—
Azethylazeton . . .	0,0115	0,00780	0,0192	0,41
Äthylrhodanid . . .	0,0110	0,00775	0,0166	0,47
Methylrhodanid . .	0,0101	0,00719	0,0162	0,44
30. Äthylsenföl	0,00846	0,00618	0,0147	0,42
Methylalkohol . . .	0,00846	0,00580	0,0183	0,32
Nitromethan . . .	0,00829	0,00619	0,0135	0,45
Salpetersäureäthylester	0,00656	0,00497	0,0128	0,39
Propionylchlorid . .	0,00620	0,00460	0,0139	0,33
Propionitril	0,00541	0,00413	0,0123	0,34
Azetylchlorid . . .	0,00488	0,00387	0,0104	0,37
Propionaldehyd . . .	0,00467	0,00345	0,0142	—
Azetonitril	0,00442	0,00346	0,0112	0,34
Azeton	0,00397	0,00316	0,0102	0,31
40. Azetaldehyd	0,00280	—	0,0094	—

Vergleicht man die Zahlen der ersten und zweiten Spalte der Tabelle mit den Zahlen der dritten Spalte, so ergibt sich ein sichtbarer Parallelismus zwischen der Grösse der Reibungskoeffizienten und derjenigen der zugehörigen Temperaturkoeffizienten a. Für die meisten Lösungsmittel ist direkte Proportionalität vorhanden:

$$\frac{\eta_{25}}{a} = \text{konst.},$$

wobei der Wert der Konstante annähernd 0,43 beträgt (vgl. Spalte IV).

Der zweite Abschnitt ist der Untersuchung der inneren Reibung von Gemischen zweier Lösungsmittel gewidmet: Milchsäurenitril + Azetonitril, Azeton + Zyanessigsäuremethylester. Das spezifische Gewicht erwies sich bei dem ersten Paar als additive Eigenschaft, beim zweiten Paar nicht. Hingegen zeigen aber die Ausflusszeiten in beiden Fällen bedeutende Abweichungen vom additiven Gesetz, und zwar ist in allen Fällen die beobachtete Ausflusszeit kleiner (bei 0^0 annähernd die Hälfte) als die berechnete.

Mit der inneren Reibung der Salzlösungen in einigen Lösungsmitteln beschäftigt sich der dritte Abschnitt. In den meisten Fällen hat es sich erwiesen, dass die innere Reibung der verdünnten Lösungen (von v = 200 Liter an) von der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels nicht wesentlich verschieden war. Bezüglich einiger interessanter Anomalien, welche bei den Lösungen ternärer Salze in Azetonitril auftreten, sei auf das Original verwiesen.

Im vierten Abschnitt stellt der Verf. die allgemeinen Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte zusammen. Als ein derartiges allgemeinstes Ergebnis wird folgender Satz aufgestellt:

„Unter Anwendung eines und desselben Elektrolyten $[N(C_2H_5)_4J]$ ist das Produkt aus der inneren Reibung und dem Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit für alle Lösungsmittel gleich und unabhängig von der Temperatur."

$$\Lambda_\infty \cdot \eta_\infty = \text{konst.} = 0.700.$$

Da nun auch

$$\frac{d(\Lambda_\infty \eta_\infty)}{dt} = 0,$$

so ergibt sich

$$\frac{1}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{d\Lambda_\infty}{dt} = -\frac{1}{\eta_\infty} \cdot \frac{d\eta_\infty}{dt},$$

d. h., „der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit für unendlich verdünnte Lösungen ist gleich dem negativen Wert des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung."

Die Gleichungen haben auch einen praktischen Wert zur Berechnung des Grenzwertes der Leitfähigkeit aus der inneren Reibung und umgekehrt.

Riga, Polytechnikum, Physiko-chemisches Laboratorium.

Centnerszwer.

1476. Walden, P. — *„Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und Ionengeschwindigkeit, bzw. Diffusionsgeschwindigkeit."* ZS. f. Elektrochem., Bd. XII, p. 77—78, 1906.

Im Anschluss an die obige Untersuchung (vgl. vorstehendes Ref.) stellte der Verf. Betrachtungen über die Beziehungen zwischen der inneren Reibung und dem Diffusionskoeffizienten der 3 Halogene in verschiedenen Lösungsmitteln an. Es ergab sich, dass das Produkt: Diffusionskonstante ×

innere Reibung, D_η, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, wohl aber verschieden für alle drei Halogene ist. Hingegen erwies sich aber das Produkt: $D_\eta \sqrt{M}$ (wo M = Molekulargewicht des Halogens) für alle Halogene und in allen Lösungsmitteln gleich und von der Temperatur unabhängig.

Centnerszwer.

1477. Walden, P. — *„Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. IV. Teil. Ebullioskopische Messungen."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 281—302, 1906.

Die Messungen wurden zur Prüfung des Satzes von Arrhenius in nichtwässerigen Lösungen ausgeführt. Bekanntlich hatte Arrhenius 1887 nachgewiesen, dass der van't Hoffsche Koeffizient $i = \frac{\text{Mol.-Gew. ber.}}{\text{Mol.-Gew. beob.}}$ in wässerigen Lösungen binärer Elektrolyte gleich ist $1 + \alpha$, wobei α den aus der Leitfähigkeit der Lösung berechneten Dissoziationsgrad des Salzes bezeichnet. Die ebullioskopischen Messungen sind an Lösungen des Normalelektrolyten $N(C_2H_5)_4J$, in 6 verschiedenen Lösungsmitteln angestellt worden. Nachstehend sind die Ergebnisse zusammengestellt: K bezeichnet die den Berechnungen zugrunde gelegten Siedepunktskonstanten der Lösungsmittel, v die Verdünnung des Elektrolyten in Litern, $i_{beob.}$ die aus den ebullioskopischen Messungen bestimmten und $i_{ber.}$ die aus den Leitfähigkeitsdaten berechneten Werte des van't Hoffschen Koeffizienten.

Lösungsmittel	K				
1. Methylalkohol	8,4	v =	3	6	12
		$i_{beob.}$ =	1,24	1,29	1,38
		$i_{ber.}$ =	1,38	1,45	1,52
2. Äthylalkohol	11,5	v =	30		
		$i_{beob.}$ =	1,30		
		$i_{ber.}$ =	1,41		
3. Azetonitril	13,0	v =	10	15	
		$i_{beob.}$ =	1,49	1,57	
		$i_{ber.}$ =	1,48	1.54	
4. Propionitril	18,7	v =	30		
		$i_{beob.}$ =	1,54		
		$i_{ber.}$ =	1,53		
5. Nitromethan	19,5	v =	5	10	20
		$i_{beob.}$ =	1,54	1,58	1,67
		$i_{ber.}$ =	1,46	1,56	1,63
6. Methylrhodanid	26,4	Siedepunktserniedrigung.			

Eine merkwürdige Anomalie (welche wahrscheinlich in der chemischen Einwirkung des Salzes auf das Lösungsmittel ihren Grund hat) trat in Methylrhodanid auf. Beim Lösen sowohl des Tetraäthylammoniumjodids, wie auch anderer Salze in diesem Lösungsmittel, trat regelmässig eine Erniedrigung des Siedepunktes ein.

Im Gegensatz hierzu zeigen die anderen Lösungsmittel ein durchaus normales Verhalten und liefern eine schöne Bestätigung des Satzes von Arrhenius für nicht wässerige Lösungen. Eine Ausnahme hiervon machen jedoch die Alkohole, in denen man nach der ebullioskopischen Methode zu kleineren i-Werten gelangt, als nach der elektrischen, ein Verhalten.

welches in einer Polymerisation des gelösten Salzes genügende Erklärung finden kann. Vergleicht man diese Abweichungen bei den verschiedenen Alkoholen und in verschiedenen Konzentrationen — unter Hinzuziehung der Angaben von Schlamp, Andrews und Ende u. a. —, so ergibt sich, dass je grösser der Assoziationsgrad des Lösungsmittels und je grösser die Verdünnung der Lösung, um so weniger das Salz assoziiert ist und um so mehr die beiden i-Werte sich nähern.

Riga, Physik.-chem. Labor. d. Polytechnikums.

Centnerszwer.

1478. Walden, P. und **Centnerszwer**, M. — „*Über die Molekulargrössen einiger Salze in Pyridin.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 321—343. 1906.

Das Pyridin ist als Lösungsmittel für ebullioskopische Messungen öfters verwendet worden, zuletzt von Schröder, welcher zu ganz merkwürdigen Resultaten gelangt ist. Die widersprechenden Angaben verschiedener Autoren veranlassten uns zu einer Nachprüfung des Verhaltens dieses Lösungsmittels. Die Untersuchung der Lösungen von 8 Salzen in Pyridin bei verschiedenen Konzentrationen führte zu folgenden Ergebnissen:

Salz	v = 1	2	4	8	16	32
1. $HgCl_2$ . . i =	1,14	1,07	1,03	1,01	1,00	—
2. $HgBr_2$ . .	1,08	1,04	0,99	0,98	—	—
3. HgJ_2 . . .	1,06	1,05	1,03	1,01	1,00	—
4. $Hg(CN)_2$.	1,15	1,11	1,05	1,01	0,99	—
5. $Hg(C_2H_5)Cl$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	—
6. $KHgJ_3$ . .	—	1,13	1,13	1,15	1,18	1,25
7. $AgNO_3$ . .	0,77	0,75	0,79	0,91	—	—
8. $N(C_2H_5)_4J$.	—	—	—	—	0,73	0,82

Am durchsichtigsten liegen die Verhältnisse bei den Quecksilbersalzen. Die untersuchten Quecksilbersalze zeigen in verdünnten Lösungen ein normales Molekulargewicht, was mit der Tatsache im Einklang steht, dass sie nur zu einem sehr geringen Bruchteil dissoziiert sind. Mit der Zunahme der Konzentration tritt jedoch eine Abnahme der Molekulargrösse auf: die i-Werte werden grösser als Eins und nehmen um so mehr zu, je mehr die Konzentration der Lösung steigt. Dieses Verhalten deutet unserer Ansicht nach auf eine Vereinigung des gelösten Salzes mit Pyridin.

Bei den binären Elektrolyten tritt das noch schärfer hervor. Die i-Werte sind durchweg kleiner als Eins. Es findet also neben einer (elektrolytischen) Dissoziation auch noch eine weitgehende Polymerisation statt.

Somit stellt sich qualitativ das Verhalten der Salzlösungen in Pyridin dem Verhalten der Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd vollständig an die Seite. Quantitativ können die Verhältnisse in den einfacheren Fällen: bei den Quecksilbersalzen mit der von Jones und Getman formulierten Hypothese in Einklang gebracht werden.

Riga, Physik.-chem. Labor. d. Polytechnikums.

Centnerszwer.

1479. Walden, P. — „*Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. V. Teil: Lösungsvermögen.*" ZS. f. physik. Chem., Bd. 55, p. 683 bis 720. 1906.

Allgemeine Betrachtungen über das Wesen des Lösungsvorganges führen zu der Annahme, dass das Lösungsvermögen einer beliebigen Flüssigkeit einem gegebenen Elektrolyten gegenüber — ceteris paribus —

durch zwei Eigenschaften bedingt wird: durch die Fähigkeit zur chemischen Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff, als deren Mass der Assoziationsfaktor angenommen wird, und durch die Fähigkeit den gelösten Elektrolyten in Ionen zu spalten, welche wiederum durch die Dielektrizitätskonstante gemessen werden kann. Um diese Annahme zu prüfen, wurden die Messungen der Löslichkeit des Normalelektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln unternommen, deren Resultate nachstehend zusammengefasst sind, und zwar: c die Löslichkeit bei 25°, gemessen durch das Gewicht des Salzes in 100 cm^3 Lösung, t_c der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit zwischen 0° und 25°, $\varkappa$ der Assoziationsfaktor (nach Ramsay und Shields), ε die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und schliesslich α der Dissoziationsgrad der bei 25° gesättigten Lösung aus der Leitfähigkeit.

Lösungsmittel	$\varkappa$	ε	c	t_c	α
1. Wasser	3,8	81,7—76	35,5	0,048	—
2. Methylalkohol . .	3,43	35,4—31,8	10,7	0,072	0,40
3. Glykol	2,92	34,5	7,55	0,053	0,51
4. Nitromethan . .	> 1,59	40,4—38,2	5,94	0,023	0,46
5. Furfurol . . .	—	39,4—36,5	5,33	0,015	0,52
6. Methylrhodanid .	—	35,9	4,40	—	0,485
7. Azetonitril . . .	> 1,77	36,1	3,04	0,026	0,48
8. Zyanessigsäuremethylester . .	—	28,8	2,83	0,022	0,47
9. Nitrosodimethylin .	—	(53,3)	2,67	—	—
10. Zyanessigsäureäthylester . . .	—	26,7—23	1,71	0,025	—
11. Äthylalkohol . .	2,74	27,4—21,7	0,88	0,079	0,42
12. Propionitril . . .	1,77	26,5	0,91(?)	0,027	0,51
13. Anisaldehyd . .	—	(15,5)	0,59	—	0,47
14. Äthylrhodanid . .	1,16	26,5—31,0	0,475	—	—
15. Benzonitril . . .	0,97—1,02	26,0	0,467	—	0,50
16. Benzaldehyd . .	0,97	16,9—14,5	0,43	—	0,47
17. Benzoylessigsäureäthylester . . .	—	14,3—11,0	0,321	—	—
18. Azetylazeton . .	—	(25,1—26,0)	0,268	—	—
19. Azeton	1,25	(20,7)	0,249	0,017	0,50
20. Salpetersäureäthylester . . .	1,0	17,7	0,062	—	0,49
21. Malonsäuredimethylester . .	1,0	10,3	0,040	—	—
22. Essigsäureäthylester	0,88—0,99	5,85—6,5	0,0004	—	—

Der Parallelismus zwischen dem Lösungsvermögen einerseits, anderseits zwischen dem Assoziationsfaktor und der Dielektrizitätskonstante ist unverkennbar. Weiter ersieht man aber aus der Tabelle, dass **die bei 25° gesättigten Lösungen des Normalelektrolyten in allen Lösungsmitteln den gleichen Dissoziationsgrad besitzen.** Im Mittel beträgt der Dissoziationsgrad bei der Sättigung 48%.

gsmittel		Salze									
		$N(CH_3)_4Cl$	$N(CH_3)_4Br$	$N(CH_3)_4J$	$N(C_2H_5)_4Cl$	$N(C_2H_5)_4Br$	$N(C_3H_7)_4J$	LiJ	NaJ	KJ	RbJ
eton	0°	—	—	0,118	—	—	2,692	—	—	1,78	0,960
	25°	—	—	0,187	—	—	8,944	—	—	1,04	0,674
etonitril	0°	—	—	—	—	—	18,08	—	22,09	1,852	1,478
	25°	0,265	0,170	0,660	29,81	9,59	18,69	—	18,48	1,57	1,860
hyl-ohol	0°	—	—	—	—	—	6,65	—	—	1,197	—
	25°	—	—	0,09	—	—	20,1	—	—	1,520	—
isaldehyd	0°	—	—	—	—	—	5,60	—	—	1,520	—
	25°	—	—	—	—	—	6,75	—	—	0,720	—
nz-ehyd	0°	—	—	—	—	—	7,06	—	—	—	—
	25°	—	—	—	—	—	9,87	—	—	0,348	—
nzonitril	0°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	25°	—	—	—	—	—	8,44	—	—	0,051	—
anessig-reäthyl-er	0°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	25°	—	—	—	—	—	—	—	—	0,99	—
anessig-re-thylester	0°	—	—	—	—	—	—	—	—	8,256	—
	25°	—	—	—	—	—	—	—	—	2,459	—
sigsäure-ylester	0°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	25°	—	—	—	—	—	0,0068	—	—	0,0018	—
rfurol	0°	—	—	—	—	—	—	—	—	15,10	—
	25°	—	—	—	—	—	—	45,86	25,10	5,62	4,98
kol	0°	—	—	1,014	—	—	—	—	—	0,888(?)	—
	25°	—	—	0,240	—	—	—	—	—	0,856(?)	—
lonsäure-methyl-er	0°	—	—	—	—	—	0,298	—	—	—	—
	25°	—	—	—	—	—	0,820	—	—	—	—
thyl-ohol	0°	—	—	0,20	—	—	40,9	—	—	11,61	—
	25°	—	—	0,40	—	—	56,4	—	—	18,9	—
robenzol	0°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	25°	—	—	—	—	—	5,71	—	—	0,0019	—
ro-than	0°	—	—	0,28	—	—	14,79	1,219	0,889	0,84	0,567
	25°	—	—	0,86	—	—	22,24	2,519	0,478	0,82	0,518
pionitril	0°	—	—	—	—	—	6,86	—	9,091	0,88	0,274
	25°	—	—	—	—	—	9,65	—	6,280	0,38	0,805
izyl-ehyd	0°	—	—	0,802	—	—	—	—	—	1,257	—
	25°	—	—	0,510	—	—	39,28(?)	—	—	0,549	—
peter-reäthyl-er	0°	—	—	—	—	—	0,522	—	—	—	—
	25°	—	—	—	—	—	0,658	—	—	—	—
sser	0°	—	—	2,01	—	—	—	—	—	94,05	—
	25°	—	—	5,60	—	—	—	—	—	102,7	—

Des weiteren sind die Löslichkeiten anderer Salze in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen worden, deren Ergebnisse in vorstehender Tabelle zusammengezogen sind.

Der Vergleich der mitgeteilten Zahlen führt zu folgenden Schlüssen:

1. In der homologen Reihe der Alkylammoniumsalze: $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_3H_7)_4J$ steigt die Löslichkeit mit dem Molekulargewicht: je komplexer also die Alkylgruppen des Kations, um so grösser die Lösungstendenz des Salzes in den verschiedenen Lösungsmitteln.
2. Bei dem gleichen Kation ist die Löslichkeit am grössten beim Chlorid, kleiner beim Bromid und am geringsten beim Jodid.
3. In der Reihe der Halogensalze des Kaliums wächst die Löslichkeit von KCl zu KBr zu KJ.
4. In der Reihe der Jodide der Alkalimetalle wächst die Löslichkeit bei abnehmendem Atomgewicht des Alkalimetalles.
5. Die Löslichkeit des Kaliumjodids in verschiedenen organischen Lösungsmitteln weist sowohl positive wie auch negative Temperaturkoeffizienten auf. Zur ersten Gruppe gehören die Hydroxylverbindungen, zur zweiten alle anderen Lösungsmittel.
6. Ausser dem Kaliumjodid weisen auch andere Alkalijodide in manchen Lösungsmitteln negative Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit auf. Qualitative Versuche haben eine Bestätigung des von van't Hoff postulierten Zusammenhanges zwischen dem Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit und dem Vorzeichen der Lösungswärme gebracht.

Riga, Physik.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

Centnerszwer

Photochemie einschl. Photographie.

1480. Szilard, Béla. — *„Sur l'autocatalyse et décomposition d'un système photochimique."* C. R., t. 142, p. 1212—1214, 1906.

La réaction étudiée est la transformation du triiodométhane en solution dans $CHCl_3$ sur l'influence de la lumière; en présence d'oxygène il y a mise en liberté d'iode.

Les principaux faits constatés sont les suivants:

1. La réaction une fois amorcée à la lumière se continue à l'obscurité et peut-être complète si on prend soins d'absorber l'iode liberé par le mercure;
2. une solution insolée ajoutée à une solution non insolée provoque la décomposition de celle-ci;
3. la matière catalysante dont on doit admettre la formation ne se dégage pas définitivement puisque la réaction n'est pas limitée;
4. si on représente par q la quantité d'iode degagé dans un temps t, par Q la teneur totale en iode, par Q — a la limite de décomposition, et b une constante expérimentale on a
$$q = (Q - a)^{-1} = 1 - e^{-bt};$$
5. on peut déterminer séparement à l'obscurité l'équation de l'autocatalyse et à la lumière déterminer l'équation représentant l'action de la lumière ajoutée à celle de l'autocatalyse; la différence des deux équations donnera celle représentant l'action de la lumière seule.

C. Marie.

1481. Chmyrow, D. und **Slatowratsky,** N. — „*Über diffuse Zerstreuung polarisierten Lichtes von matten Oberflächen.*" Physik. ZS., Bd. 7, p. 533—535, 1906.

Die Verff. lassen das spektral zerlegte und geradlinig polarisierte Licht einer Nernstlampe vertikal auf die matte Oberfläche gepresster Pulver auffallen und untersuchen unter dem Winkel von 35—40° Neigung gegen die Oberfläche die Abhängigkeit der Intensität und des Polarisationszustandes der diffus zerstreuten Strahlen von der Wellenlänge. Die letztere variiert dabei von 0,49 μ bis 0,67 μ. Es werden Beobachtungen an Eosin, Malachitgrün, Echtgelb und einigen anderen Farbstoffen mitgeteilt. Es findet sich durchweg die schon von Umow angegebene Tatsache bestätigt, dass dasjenige Spektralgebiet die stärkste Depolarisation erfährt, dessen zerstreute Intensität am grössten ist. A. Becker.

1482. Ritz, W. — „*Sur la photographie des rayons infrarouges.*" C. R., t. 143, p. 167—169, 1906.

L'auteur a précisé la méthode de formation et les propriétés d'une émulsion proposée en 1880 par Abney (Philos. Trans., t. 171, 1880 et t. 176, 1881).

Les caracteristiques de cette émulsion sont l'emploi de solutions aussi concentrées que possible pour la préparation et une sensibilité aux rayons infrarouges encore plus grande que celle des plaques préparées par Abney.
C. Marie.

Chemie.

1483. Moureu, C. et **Biquard,** R. — „*Sur la présence du néon dans les gaz de quelques sources thermales.*" C. R., t. 143, p. 180—183, 1906

Dans toutes les sources examinées (22) on a pu constater la présence du néon. En rapprochant ce résultat de ceux obtenus précédemment on peut donc conclure à l'existence générale des gaz rares (néon, helium, argon) dans les sources et mélanges gazeux issus du sein de la Terre.
C. Marie.

1484. Guntz, A. et **Roederer,** G. — „*Sur les amalgames de strontium.*" Bull. Soc. chim. (3), t. 35, p. 494—503, 1906.

L'amalgame était préparé par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure avec une catode en mercure et une anode en platine. En opérant à 20—30° on a un amalgame a 3 % environ qui séché convenablement se scinde en amalgame liquide et amalgame cristallisé (dodécaèdres rhomboïdaux) de formule $SrHg^{11}$ déjà obtenu par Guntz et Férée (Bull. soc. chim. (3), t. 17, p. 390, 1897) et dont l'existence avait été niée par Kerp (ZS. f. anorg. Ch., t. 25, p. 1, 1900).

Cet amalgame est stable relativement à la pression et ne perd pas de mercure même si on le soumet à une pression de 5000 kg. par centimètre carré.

Chauffé cet amalgame abandonne du mercure et par distillation dans le vide au moyen d'une cornue en fonte on arrive à des amalgames contenant 20 % de métal alcalino terreux. Au moyen d'un dispositif spécial par la distillation dans le vide dans un tube chauffé électriquement on arrive a dépasser la teneur de 50 % qui semble la limite dans ces conditions; au dessus la température nécessaire pour distiller le mercure devient suffisante pour volatiliser tout le produit. C. Marie.

1485. Guntz, A. et **Roederer,** G. — *„Sur la préparation et les propriétés du strontium métallique.“* Bull. soc. chim. (3), t. 35, p. 503—513. 1906.

L'amalgame à 8 $^0/_0$ cet transformé en hydrure par chauffage dans un courant d'Hydrogène (on trouvera tous les détails nécessaires au mémoire) puis cet hydrure qu'on obtient ainsi fondu ce qui le rend plus stable est chauffé dans un appareil special ou l'on fait le vide à la trompe à mercure; l'hydrogène se dégage et à 1100 ^{0} la décomposition est complète. On laisse refroidir dans le vide puis on remplit d'acide carbonique sec. Le métal obtenu titre 99 $^0/_0$ en moyenne; une nouvelle distillation dans le vide peut l'amener à 99,5 $^0/_0$. Le métal est blanc facilement oxydable et à la dureté du plomb; il semble fondre vers 800 ^{0} et se volatiliser dès 950 ^{0}.

Mesures thermochimiques:

a) Sr sol. + HCl étendu = $SrCl_2$ dissous + 128,0 c.

b) Sr + O = SrO + 141,2.

Le Strontium se place ainsi entre Ba (133,4 c.) et Ca (151,9 c.).

C. Marie.

1486. Guntz, M. — *„Sur la préparation du baryum pur à partir de son sous oxyde.“* C. R., t. 143, p. 339—340, 1906.

Mg et BaO à haute température réagissent avec production d'un équilibre fonction des quantités relatives de substances et de la tension de dissociation du Ba_2O formé. A 1100 ^{0} par exemple le mélange 3 BaO + Mg donne un alliage volatilisé sur le tube froid de l'appareil et contenant 63 pour cent de Mg et 37 pour 100 de Ba.

L'emploi de l'aluminium non volatil dans ces conditions donne du Baryum pur; on chauffe BaO avec le $^1/_{10}$ de son poids d'Al dans le vide à 1200 ^{0}. Du premier coup on obtient un métal à 98,8 $^0/_0$ qu'une seconde distillation dans le vide donne absolument par. C. Marie.

1487. Herbette, J. — *„Sur l'isomorphisme du chlorate et du nitrate de potassium.“* C. R., t. 143, p. 128—130, 1906.

On admet généralement que, si un corps A est dimorphe et si sous l'une de ses formes il est isomorphe d'un corps B, ce corps B doit lui même être dimorphe et posséder une seconde forme isomorphe de la seconde forme de A. Etant donnée la parenté qui existe entre la forme quasi ternaire du chlorate avec la forme ternaire du nitrate et l'existence entre ces formes d'une série de mélanges isomorphes il était intéressant de rechercher si le chlorate présente une seconde forme, analogue à la forme terbinaire du nitrate.

Cette seconde forme n'a pas été trouvée; de plus l'analyse et la mesure des cristaux mixtes (chlorate + nitrate) a permis de constater que dans une série de mélanges isomorphes, les propriétés des cristaux mixtes ne sont pas nécessairement comprises entre celles des termes extrêmes de la série. C. Marie.

1488. Herbette, J. — *„Sur les cristaux mixtes de chlorure et de bromure de baryum.“* C. R., t. 143, p. 243—245, 1906.

Ces cristaux mixtes constituent au nouvel exemple qui vient se placer à côté de ceux signalés par Wyrouboff (Bull. Soc. Min., t. IV, p. 17, 1881) sur les trichromates alcalins et Wallerant (Bull. Soc. Min., t. 38, 1905) sur les nitrates de thallium et d'ammonium.

Pour les sels étudiés on obtient trois formes de cristaux répondant tous au type $Ba(Cl_nBr_p)$, $2\,H_2O$.

Il ne parait par y avoir de lacune dans la variation de composition chimique jusqu'a 50 % de bromure; entre cette composition et le bromure il semble qu'il y ait discontinuité. C. Marie.

1489. Boulouch, R. — „*Sur l'inexistence du trisulfure de Phosphore.*" C. R., t. 143, p. 41—44, 1906.

L'étude méthodique de mélanges divers permet de constater que entre les formules P_4S_3 et P_3S_5 il n'existe pas de composés défini; P_2S_3 le trisulfure n'existe donc pas; quant à P_3S_5 ce n'est pas d'ailleurs non plus nécessairement un composé défini. C. Marie.

1490. Benedicks, Carl. — „*Yttriumhaltiger Mangangranat.*" Bull. Geol. Inst. Upsala, Bd. VII, p. 271—277, 1906.

Frühere Angaben über das Vorkommen seltener Erden in verschiedenen Granaten wurden mehrmals bestritten. Verf. teilt die Analysen eines Mangangranates (Spessartits) aus Kårarfvet, Dalarne, mit, wo 1,2 % Yttererde konstatiert wurde. Bei der Digestion mit Chlorwasserstoffsäure wurde daraus nur 0,7 % (der behandelten Substanzmenge) Y_2O_3 ausgelöst, was dafür spricht, dass nicht sekundäre Infiltration (allein) stattgefunden hat. Autoreferat.

1491. Benedicks, Carl. — „*Umwandlung des Feldspats in Sericit (Kaliglimmer).*" Bull. Geol. Inst., Upsala, Bd. VII, p. 278—286, 1906.

Hier mitgeteilte Analysen eines gelben, bei schwedischen Feldspatvorkommnissen nicht seltenen Umwandlungsproduktes von Albit (mit 11,5 % Na_2O, 0,3 % K_2O) lassen erkennen, dass Serizit (2,8—3,2 % Na_2O, 6,8—10,2 % K_2O) vorliegt.

Die Serizitbildung ist bekanntlich eine in der Natur sehr allgemeine Erscheinung; die verschiedensten Mineralien geben bei der Witterung Serizit (Kaliglimmer), der selbst sehr widerstandsfähig ist.

Eine Arbeit von Dittrich (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 47, p. 151, 1905) gab Veranlassung, durch chemische Analyse festzustellen, dass bei der Behandlung von Albitpulver mit Wasser bei 17° C. Na_2O sehr schnell ausgelöst wird. Durch Leitfähigkeitsbestimmungen wurde bestätigt, dass die Auslösung eine sehr schnelle ist: innerhalb einer Stunde waren zwei Dritteile der ganzen Menge gelöst worden, die später in 5 Tagen in Lösung ging. Dittrich hat gezeigt, dass die unter Na-Verlust von Gesteinspulver aus Lösungen aufgenommene Kalimenge sehr fest gebunden ist, und in seinem Verhalten dem sogenannten zeolithischen Kali der Ackererde ähnelt, weshalb die Annahme dieser hypothetischen „Bodenzeolithe" nicht mehr nötig zu sein scheint.

Es wurde dementsprechend hervorgehoben, dass diese für den Haushalt des Bodens und auch für die Pflanzenwelt überhaupt wichtige Aufnahme von Kali in engster Beziehung stehen dürfte mit der Serizitbildung. Autoreferat.

1492. Jaeger, F. M. — „*Über einige Derivate der Phenylkarbaminsäure.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 25—33, 1906.

Kristallographisch untersucht wurden die folgenden Verbindungen:

Phenylkarbaminsäuremethylester: Schmelzpunkt 47°, rhombisch-bipyramidal, a:b = 1,5952:1, spaltbar nach (001) und (100), spez. Gew. 1,251, 19°.

Methylphenylkarbaminsäuremethylester: Schmelzpunkt 44°, rhombisch-bipyramidal, a:b:c = 0,8406:1:0,3320, spaltbar nach (010), spez. Gew. 1,296 19°.

1,4 Nitromethylphenylkarbaminsäuremethylester: Schmelzpunkt 108°, monoklin-prismatisch, a:b = 0,6640:1 $\beta = 70^0\ 58'$, spaltbar nach (001), spez. Gew. 1,522, 14°.

1,2,4 Dinitro-methylester: Schmelzpunkt 98°, monoklin-prismatisch, a:b:c = 0,7597:1:1,0875 $\beta = 88^0\ 43^1/_3'$, spaltbar nach (111), spez. Gew. 1,506, 14°.

1,2,4,6 Trinitro-methylester α: Schmelzpunkt 118°, monoklin-prismatisch, a:b:c = 0,5758:1:0,8382 $\beta = 75^0\ 41'$, spez. Gew. 1,612, 19°.

1,2,4,6 Trinitro-methylester β: (labil), rhombisch-bipyramidal, a:b = 0,6596:1 spaltbar nach (001), spez. Gew. 1,601, 19°.

1,2,4 Dinitromethylphenylkarbaminsäureäthylester: Schmelzpunkt 112°, monoklin-prismatisch, a:b:c = 0,6525:1:0,7035, $\beta = 69^0, 59'$, spaltbar nach (001), spez. Gew. 1,461, 19°.

1,2,4,6 Trinitro-äthylester: Schmelzpunkt 65°, monoklin-prismatisch, a:b:c = 0,9759:1:0,3929 $\beta = 67^0, 7'$, spez. Gew. 1,471, 14°.

1,2,4,6 Trinitrophenylmethylnitramin: Schmelzpunkt 127°, monoklin-prismatisch, a:b:c = 2,7823:1:3,5242 $\beta = 75^0, 31^1/_2'$, spez. Gew. 1,570, 19°.
D'Ans.

1493. **Jaeger**, F. M. — *„Beiträge zur kristallographischen Charakteristik einiger organischer Verbindungen."* ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 158 bis 169, 1906.

Untersucht wurden die folgenden Verbindungen:

o-Nitrobenzyl-o-Toluidin: rhombisch-bipyramidal a:b:c = 0,8552 :1:0,6138, spez. Gew. 1,278, 15°, das p-Toluidin ist tetragonal (Nordenskiöld).

Diphenylhydrazin: triklin-pinakoïdal a:b:c 0,7698:1:0,5986, spez. Gew. 1,190°, 16°.

Hydrazobenzol: rhombisch-bipyramidal, a:b:c = 0,9787:1:1,2497.

2,4,6 Trinitro-m-Xylol: Schmelzpunkt 182°, rhombisch-bipyramidal, a:b:c = 0,6587:1:0,5045, spaltbar nach (010) und (100), spez. Gew. 1,604, 19°.

4,5,6 Trinitro-m-Xylol: Schmelzpunkt 125°, monoklin-prismatisch, a:b:c 0,5950:1:0,2706, spez. Gew. 1,494, 19°.

2,5,6 Trinitro-m-Xylol: Schmelzpunkt 90°, a:b:c = 2,8359:1:0,8510, spez. Gew. 1,553, 14°.

2,3,5 Trinitro-p-Xylol: Schmelzpunkt 140°, a:b:c = 0,9460:1:2,4970, spaltbar nach (100) und (010), spez. Gew. 1,590, 19°.

12, Dichlor-3-Nitrobenzol: Schmelzpunkt 62°, rhombisch-bipyramidal, a:b:c = 0,6472:1:0,2780, spez. Gew. 1,721, 14°.

1,3 Dichlor-2-Nitrobenzol: Schmelzpunkt 71°, monoklin-prismatisch, a:b:c = 0,6696:1:0,4149, spez. Gew. 1,603, 17°.

1,3 Dichlor-5-Nitrobenzol: Schmelzpunkt 65°, monoklin-prismatisch, a:b = 0,5940:1, spaltbar nach (010) und (001), spez. Gew. 1,692, 14°.

1,4 Dichlor-2-Nitrobenzol: Schmelzpunkt 54,5°, triklin-pinakoïdal, a:b:c = 0,8072:1:0,8239, spaltbar nach (001), spez. Gew. 1,696, 12°.
D'Ans.

1494. Henry, Louis. — *„Sur les alcools secondaires de l'octane dichotomique."* C. R., t. 143, p. 102—104, 1906.

L'étude des points d'ébullition d'un certain nombre d'alcools amène l'auteur à cette constatation importante que les différence des points d'ébullition de deux alcools secondaire et tertiaire décroît d'abord quand le nombre des C augmente, puis s'annule pour changer de signe ensuite. Cette importante remarque s'appuie sur les chiffres suivants:

Etage C_5 $(CH_3)_2-C(OH)-CH_2-CH_3$ Eb. 102° }
$(CH_3)_2-CH-CH(OH)-CH_3$ Eb. 112° } + 10°
Etage C_6 $(CH_3)_2C(OH)-(CH_2)_2-CH_3$ Eb. 122° }
$(CH_3)_2HH-CH(OH)CH_2-CH_3$ Eb. 128° } + 6°
Etage C_7 $(CH_3)_2C(OH)-(CH_2)-\cdot_3-CH_3$ Eb. 141—142° }
$(CH_3)_2CH-CH(OH)(CH_2)_2-CH_3$ Eb. 141—142° } ± 0°
Etage C_8 $(CH_3)_2C(OH)-(CH_2)_4-CH_3$ Eb. 162° }
$(CH_3)_2CH-CH(OH)(CH_2)_3-CH_3$ Eb. 154° } — 8°.

Dans chacune de ces séries le point d'ébullition s'élève d'ailleurs régulièrement:

Alcools tertiaires		Etages	Alcools secondaires	
Eb. 102°		C_5	Eb. 112°	
	+ 20			+ 16°
Eb. 122°		C_6	Eb. 128°	
	+ 20			+ 14°
Eb. 142°		C_7	Eb. 142°	
	+ 20			+ 12°
Eb. 162°		C_8	Eb. 154°	

Pour les alcools secondaires dichotomiques de l'octane on constate que les points d'ébullition vont en s'élevant à mesure que le constituant —CH(OH) s'éloigne davantage dans la molécule de la ramure dichotomique $(CH^3)^2CH$.

La formule du carbure étant

$$(CH_3)_2-CH-\underset{\alpha}{CH_2}-\underset{\beta}{CH_2}-\underset{\gamma}{CH_2}-\underset{\delta}{CH_2}-CH_3$$

on a en effet les points d'ébullition suivants pour les alcools.

Alcool α	Ébullition	153°—158°	
„ β	„	160°—161°	
„ γ	„	165°—166°	
„ δ	„	171°—172°.	C. Marie.

1495. Ciusa, R. und **Agostinelli,** C. — *„Sui prodotti di addizione dei derivati dell trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate."* (Über die Additionsprodukte der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen stickstoffhaltigen aromatischen Substanzen.) Accad. dei Lincei Rend. (5) XV, II, p. 238—242, 1906.

Im Anschluss an die Arbeiten von Ciusa (Gazz. chim. ital., XXXVI, II, 94, 1906) wurden die Additionsprodukte der Hydrazone des Azetons, Propionaldehyds und des Kampfers mit Pikrinsäure dargestellt, die gut kristallisieren. Da alle Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe derartige Additionsprodukte liefern, so hat man ein sehr bequemes Mittel zur Charakterisierung auch sehr kleiner Mengen. Ebenso

reagieren die Hydrazone des Propionaldehyds und anderer aromatischer und fetter Aldehyde und Ketone mit Pikrylchlorid unter Bildung von Kondensationsprodukten. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:

$$RCH = N - NHC_6H_5 + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = RCHO + HCl + C_6H_2(NO_2)_3NH \cdot NHC_6H_5.$$

Auch Aldazine und Schiffsche Basen können ähnliche Verbindungen liefern. Über weitere Additionsprodukte des Pikrylchlorids mit aromatischen Aldehyden werden die Autoren demnächst berichten.

(Istituto di Chimica Agraria dell' Univ. di Bologna.)

H. Grossmann.

1496. Larguier des Bancels, J. — *„Influence des non-électrolytes sur la précipitation mutuelle des colloïdes de signe électrique opposé."* C. R. t. 143, p. 174—176, 1906.

Ce travail est une extension de recherches précédentes en milieu simplement aqueux (C. R., t. 140, p. 1647, 1905). L'addition de non-électrolytes (urée, glucose, saccharose, glycerine, alcool, aldehyde formique, acétone) aux couples suivants: hydrate ferrique colloïdal (positif) et bleu d'aniline (négatif); sulfure d'arsenic colloïdal (négatif) et rose de magdala (positif) a donné lieu aux constatations suivantes:

1. Le mélange de deux colloïdes de signe opposé, donne lieu en général à une précipitation; cette précipitation, par une proportion convenable des élements du couple est totale.
2. La présence de certains non-électrolytes à pour effet de faciliter la précipitation mutuelle des deux colloïdes de signe opposé; la présence de certains autres, en revanche, fait obstacle à cette précipitation.
3. Le précipité résultant du mélange des deux colloïdes de signe opposé en milieu aqueuse peut être dissocié par l'addition d'un non-électrolyte convenablement choise. Les non-électrolytes qui sont en état de faire obstacle à la formation du précipité sont aussi capables de dissocier le précipité résultant; l'intensité de l'action dissociatrice correspond approximativement à celle de l'action inhibitrice.

C. Marie.

1497. Maquenne, L. et **Roux**, E. — *„Sur quelques nouvelles propriétés de l'extrait de malt."* C. R., t. 142, p. 1387—1392, 1906.

Les autours sont arrivés dans leur travail aux conclusions suivantes:

1. L'activité d'un extrait de malt, préparé rapidement à froid, augmente par le repos, à la suite d'une autoexcitation qui parait être en rapport avec sa protéolyse.

   L'influence avantageuse qu'exercent les acides sur le malt tient à ce qu'ils favorisent l'établissement de ce nouvel état d'équilibre.
2. La réaction alcaline optima, au double point de vue de la vitesse de saccharification et de la quantité de maltose produite, est la même pour les malts frais et les malts déjà excités ou affaiblis.
3. Dans la saccharification normale de l'empois les choses se passent comme si l'amylopectine était attaquée seulement par une diastase sécrétée au cours de l'autoexcitation du malt.
4. La transformation de l'amylase pure en maltose étant extrêmement rapide, les dextrines résiduelles de la saccharification ordinaire paraissent provenir exclusivement de l'amylopectine déjà liquéfiée, mais non encore saccharifiée.

C. Marie.

1498. Pajetta, R. — „*Osservazioni sopra un metodo di determinazione quantitativa del potassio.*" (Beobachtungen über eine quantitative Bestimmungsmethode des Kaliums.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 150—156, 1906.

Die Methode zur Kaliumbestimmung von Tarugi (Gazz. chim. ital., XXXIV, I, 324, 1904), welche auf der Schwerlöslichkeit des bei der Reaktion

$$Na_2S_2O_8 + K_2SO_4 = K_2S_2O_8 + Na_2SO_4$$

entstehenden Kaliumpersulfats beruht, hat der Verf. nachgeprüft. Er fand die Löslichkeit des reinen Salzes höher als Tarugi, wobei die Möglichkeit von Übersättigungserscheinungen durch langes Schütteln beseitigt wurde, sowie eine starke Beeinflussung der Löslichkeit durch Na_2SO_4, dessen Anwesenheit die Löslichkeit vermehrt, während K_2SO_4 eine Erniedrigung bedingt. Da auch bei der Bestimmung des Kaliums im K_2SO_4 diese Bedingungen vorliegen, so erscheint die Methode von Tarugi nicht empfehlenswert.

(Istituto di Chimica farmaceutica della R. Univ. di Padova.)

H. Grossmann.

1499. Pajetta, R. — „*Sul comportamento del persolfato potassico con alcune soluzioni saline.*" (Über das Verhalten des Kaliumpersulfats gegen einige Salzlösungen.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 298—304, 1906.

Um die in der obigen Mitteilung ersichtliche Unmöglichkeit, Kalium als Persulfat zu bestimmen, auf ihre Ursache zu prüfen, bestimmte der Verf. die Löslichkeit des Salzes in folgenden Lösungsmitteln: in reinem Wasser und in gesättigten Lösungen von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $NaHSO_4$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $NaNO_3$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $NaHCO_3$, K_2SO_4, $KHSO_4$, KNO_3, K_2CO_3, $KHCO_3$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und $CaSO_4$. Als Ergebnis fand sich die Löslichkeit in Natriumsalzen stets erhöht gegenüber derjenigen in reinem Wasser und zwar um so stärker, je leichter löslich das betreffende Natriumsalz war. Je löslicher das Kaliumsalz war, um so stärker war die Erniedrigung der Löslichkeit. Dass tatsächlich nur die Konzentration von Na-Ionen die strikte Löslichkeitserhöhung bedingt, ergab sich aus einem Versuch, bei dem verschiedene Mengen von Natriumsalzen in Wasser gelöst wurden, so zwar, dass ihre Konzentration in bezug auf Natriumionen gleich war. Die Menge als gelösten Persulfats war dann ebenfalls gleich. Es ergab sich demnach in vollkommener Übereinstimmung mit den Forderungen der Dissoziationstheorie, dass sich bei der Reaktion:

$$K_2S_2O_8 + Na_2SO_4 = Na_2S_2O_8 + K_2SO_4$$

leicht lösliches Natriumpersulfat bildet.

(Istituto di chimica farmaceutica della R. Univ. di Padova.)

H. Grossmann.

1500. Duclaux, J. — „*Lavage des précipités colloïdaux.*" C. R., t. 143, p. 296—298, 1906.

On admet d'après plusieurs auteurs que la dialyse ne peut enlever à un colloïde, au colloïde $Fe_2(OH)_6$, nFe_2Cl_6 par exemple tout son chlore et que le phénomène à une limite assez nette pour qu'on ait pu attribuer au corps une formule fixe $Fe_2(OH)_6$, $^1/_{150}$ Fe_2Cl_6 (Wyrouboff, Ann. de Chim. et de Phys., t. VII, p. 449, 1905).

En réalité les expériences montrent que cette limite n'existe pas; la lenteur du lavage après un certain temps a seule pu faire croire les auteurs cités à son existence. Il en est de même pour d'autres colloïdes (Bleu de Prusse contenant du Potassium, silice gélatineuse) et tout porte à croir que c'est un fait général.

C. Marie.

1501. Monti, N. — „*Una nuova reazione dell' aconitina.*" (Eine neue Reaktion des Aconitins.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 477—481, 1906.

Eine empfindliche Reaktion auf Aconitin fehlte bisher. Erwärmt man das Alkaloid mit konz. H_2SO_4 (1,75—1,76), so tritt auf Zusatz von Resorcin beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine intensive Gelbrotfärbung auf, die sehr beständig ist. Andere Alkaloide geben diese Reaktion nicht. Man kann noch 0,0001 g mit Sicherheit nachweisen.

(Pavia, Laboratorio Municipalo.) H. Grossmann.

1502. Rimini, E. — „*Sul dosaggio iodometrico dei sali d'idrazina e sui loro impiego nelle analisi volumetriche.*" (Über die jodometrische Bestimmung der Hydrazinsalze und ihre Anwendung in der Massanalyse.) Accad. dei Lincei Rend., [5], XV, II, p. 320—325, 1906.

Der Verf. hat vor längerer Zeit eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung des Hydrazins vorgeschlagen, bei der er den durch Jodsäure ausgeschiedenen Stickstoff volumetrisch bestimmte (Gazz. chim. ital., XXIX, I, p. 265, 1899). Diese Methode ist im wesentlichen identisch mit der später von Riegler (Zeitschr. f. anal. Chem., 40, p. 92, 1901) vorgeschlagenen. In alkalischer Lösung reagiert Hydrazinsulfat auf Kaliumjodat wie folgt:

$$3N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2KJO_3 + 6KOH = 3N_2 + 2KJ + 3K_2SO_4 + 24H_2O.$$

Die Reaktion verläuft schnell und quantitativ und ist zur gasometrischen Bestimmung wohl geeignet.

Auch eine andere Bestimmungsmethode des Hydrazins, welche der Verf. 1903 am 8. November in der Società Chimica di Roma vortrug und welche auf der Reaktionsgleichung

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 6KOH + 2HgCl = K_2SO_4 + 4KCl + 6H_2O + 2Hg + N_2$$

beruhte, hat ein ähnliches Schicksal wie die erste gehabt. Ebler hat vor einiger Zeit (Zeitschr. f. anorg. Chem., 47, p. 371, 1905) eine gleiche Methode veröffentlicht, ohne den Verf. zu nennen.

Auch eine volumetrische Bestimmungsmethode hat Ebler vorgeschlagen. Der Verf. gibt eine neue Titrationsmethode an, die auf einer alkalimetrischen Bestimmung des Hydrazins beruht.

Da über die volumetrische Bestimmung der Persulfate die Angaben vieler Autoren sehr auseinandergehen, hat Verf. eine Bestimmungsmethode der Salze mit Hydrazin versucht. Zu einer neutralen Lösung von Persulfat fügt man eine neutrale Lösung von Hydrazinsulfat hinzu (unter Verwendung von Methylorange als Indikator), hierauf eine bestimmte Menge titrierte KOH-Lösung und titriert nach 5 Minuten langem Stehen mit Säure zurück.

Es geht inzwischen folgende Reaktion vor sich:

$$2K_2S_2O_8 + N_2H_4KHSO_4 + 5KOH = N_2 + 5K_2SO_4 + 5H_2O.$$

Die erhaltenen quantitativen Resultate sind befriedigend.

Laboratorio di Chimica farmacentica della R. Università di Sassori.

H. Grossmann.

1503. Hertz, Arthur F. — „*Über die Filtration durch tierische Membranen und den Salzgehalt des Blutes, verglichen mit dem anderer seröser Flüssigkeiten.*" ZS. f. physiol. Chem., Bd. XLVIII, p 347—364, 1906.

Im Gegensatz zu den Versuchen von Filohne und Biberfeld wird gezeigt, dass es eine echte Filtration durch tierische Membranen gibt. Bei dieser Filtration nimmt der Eiweissgehalt der Lösungen ab, der Salzgehalt eiweissfreier und eiweisshaltiger Salzlösungen bleibt unverändert.

H. Aron.

Varia.

1504. Rosenthal, J. — *„Über eine neue Art von Röntgenröhren.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 424—425, 1906.

Der Verf. bringt im Innern einer Röntgenröhre ein Filter an, durch welches alle von der Antikathode austretenden Strahlen hindurchtreten müssen, ehe sie die Glaswand treffen. Dadurch sollen gewisse von der Antikathode ausgehenden Strahlenarten, die sehr weichen Röntgen- und die Kathodenstrahlen, welche die Röhre nicht verlassen können und einerseits eine schädliche Erhitzung, anderseits eine schädliche Zersetzung der Glaswand hervorrufen und die die Röntgenogramme verschleiernden Glasstrahlen erzeugen, möglichst unschädlich gemacht werden. Über die Art dieser Filter wird nichts ausgesagt. A. Becker.

1505. Schwarz, P. A. — *„Notiz über einen elektrischen Ofen.“* Physik. ZS., Bd. 7, p. 644—645, 1906.

Der Verf. beschreibt einen elektrischen Ofen, der sich dadurch auszeichnet, dass die gewünschte Temperatur, falls sie in mässigen Grenzen bleibt, sich nahezu gleichmässig über die ganze ausgenutzte Länge desselben verteilt. Es wird dies dadurch erreicht, dass an den beiden Enden des Ofens je ein kleinerer Hilfsofen aufgestellt wird, der durch Nebenschlussregulierung beliebig stärker oder schwächer geheizt werden kann als der Hauptofen. Die Länge des letzteren beträgt 80 cm.

A. Becker.

1506. Nold, A. — *„Grundlagen einer neuen Theorie der Kristallstruktur.“* ZS. f. Kristallog., Bd. 41, p. 529—601, 1906.

Fortsetzung der Arbeiten des Verf. ZS. f. Kristallog., Bd. 40, p. 13 bis 48 und p. 433—474. D'Ans.

1507. Viola, C. — *„Die Aufgabe der Transformation der Coordinaten in der Kristallographie.“* ZS. für Kristallog., Bd. 41, p. 602—610, 1906.

D'Ans.

1508. v. Fedorow, E. — *„Spezielle Erprobung des kristallographischen Limitgesetzes.“* ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 8—12, 1906.

Dieses Limitgesetz sagt aus, dass jeder Kristall ein tetragonaloïder, ein trigonaloïder oder ein hexagonaloïder ist. Sieben Substanzen, neben anderen, die schlechter erforscht sind, widersprachen anscheinend diesem Gesetz. Unter diesen auch das m-Nitroanilin. Der Verf. hat es von neuem kristallographisch untersucht, und nun entspricht es besser den Forderungen des Limitgesetzes. D'Ans.

Bücherbesprechungen.

1509. Guarini, E. — *„L'Ozone — 1 brochure in-8, avec figures.“* H. Dunod et E. Pinat, éditeurs. Paris, 1906. Prix 2 fr.

Dans cette brochure l'auteur passe en revue les principales applications de l'ozone en particulier au point de vue hygiénique, thérapeutique et industriel. Un court exposé historique rappelle les circonstances de sa découverte et les méthodes utilisées pour sa production; l'ensemble de ces données sur l'ozone constitue par suite un résumé de nos connaissances sur ce corps et rendra service aux vulgarisateurs. C. Marie.

1510. van Laar, J. J. — *„Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential und seine Anwendung auf chemische und physikalische Gleichgewichtsprobleme."* 119 p. Braunschweig, 1906 Vieweg u. Sohn. Pr. 3,60 Mk.

Die kritische Besprechung des vorliegenden Werkes ist für den Referenten eine schwierige Aufgabe, da es eine Polemik bildet gegen die „verdünnte Schule", die ja heute unter den deutschen Forschern noch immer zur herrschenden gehört und der der Referent naturgemäss ja auch angehört. Der Grund, weshalb die Lehre vom thermodynamischen Potential, wie der Autor es beklagt, so schwer bei den deutschen Forschern Eingang findet, mag vor allem darin zu suchen sein, dass bisher die Schulung unserer Chemiker von Haus aus eine solche war, dass sie das Rüstzeug der mathematischen Behandlung chemischer Probleme nur schwer handhaben können.

In diesem Sinne ist es mit Freude zu begrüssen, dass sich der Verf. die Mühe genommen hat, in leicht fasslicher Weise eine Darstellung des thermodynamischen Potentials zu geben.

In den ersten drei Vorträgen zeigt der Verf., dass verschiedene wichtige qualitative Beziehungen auf dem Gebiet der Phasenlehre unter Anwendung des thermodynamischen Potentials sich ohne weiteres von selbst ergeben.

In den letzten drei Vorträgen werden die quantitativen Beziehungen der Gasdissoziation, der Schmelz- und Löslichkeitskurven, der Dampfdruckkurven usw. hergeleitet, und gezeigt, dass auch die verschiedenen elektromotorischen Gleichgewichte einer einheitlichen thermodynamischen Behandlung fähig sind.

Diesen sechs Vorträgen sind zwei einleitende Kapitel über „nicht verdünnte Lösungen" und über den osmotischen Druck vorangestellt, die den Zweck haben, auf das unzulängliche der gewöhnlichen Theorie der „verdünnten Lösungen" und die unrichtige Auffassung des osmotischen Druckes, als eines nicht existierenden, also gegenüber dem thermodynamischen Potential sekundären Begriffes hinzuweisen.

Nur möchte der Referent seiner Meinung dahin Ausdruck geben, dass sich doch gewiss viele Abweichungen von den idealen Gasgesetzen, durch Hydratbildung, oder Bildung von Doppelmolekülen, kurz durch Äusserungen chemischer Affinität erklären lassen werden, wenn auch natürlich den Jones und Getmanschen gewiss etwas abenteuerlich zusammengesetzten Hydraten nicht das Wort geredet werden soll.

Warum man aber die Abweichungen des Boyleschen Gasgesetzes nicht durch Wirkung chemischer Affinität, also durch Bildung von komplexen Molekulen erklären darf,*) ist wohl nicht einzusehen. Doch von diesen prinzipiellen Fragen, deren verschiedene Auffassung den Wert vorliegenden Werkchens nicht beeinflussen können, sei abgesehen.

Alles in allem kann das Studium des Werkes allen auf das dringendste empfohlen werden, die sich mit einschlägigen Fragen beschäftigen. Das Werk ist gewiss dazu angetan, der Anwendung des thermodynamischen Potentials, vor der aus früher dargelegten Gründen allenthalben ein gewisser *horror* herrscht, die Wege zu ebnen, wofür alle Interessenten dem Verf. ein Gefühl der Dankbarkeit nicht versagen können.

R. Kremann.

*) Ein Gedanke, der von A. Naumann bereits im Jahre 1879 in seinem Buche über Molekularverbindungen ausgesprochen ist.

Physik.-chem. Centralblatt

Bd. III. 15. Dezember 1906. No. 24.

Physik.

1511. Battelli und **Occhiali**, A. — „*Studî dì radioattività.*" (Radioaktivitätsstudien.) Accad. dei Lincei Rend., [5]. XV, II, p. 262—271. 1906.

Die Verff. untersuchten die Radioaktivität der Thermen von San Giuliano in Toscana, die ihre Radioaktivität einem sehr energisch-aktiven Bestandteil verdanken, welcher eine charakteristische Emanation abgibt. Diese zeigt gewisse Ähnlichkeit mit der des Radiums, unterscheidet sich jedoch durch ihre Beständigkeit und die Dauer der in Metallstücken induzierten Radioaktivität.

Beim Radium beträgt $\frac{1}{\lambda}$ für die induzierte Aktivität 41, bei dem Gas von San Giuliano 54. Ein sicherer Schluss über die Natur der radioaktiven Materie ist noch nicht möglich, doch dürften weitere physikalische Messungen Aufklärung erbringen, mit denen die Verff. beschäftigt sind.

H. Grossmann.

1512. Hemsalech, G. A. — „*Sur une méthode simple pour l'étude des mouvements des vapeurs métalliques dans l'étincelle oscillante.*" C. R., t. 142, p. 1511—1513, 1906.

Au moyen d'un dispositif spécial consistant principalement en deux électrodes en pointes placées au fayon du collimateur d'un spectroscope dont on a enlevé la fonte et d'un tube placé perpendiculairement à l'axe de ces électrodes on peut étudier et photographier la déviation des raies obtenues par un courant d'air et déduire de la vitesse du courant gazeux la vitesse de projection des vapeurs pour une radiation spectrale quelconque.

Avec un courant d'air ayant une vitesse de 47 $\frac{\text{mètres}}{\text{seconde}}$ on constate pour les raies $\lambda = 4058{,}0$ et $\lambda = 3683{,}6$ du plomb une vitesse tangentielle de 50 $\frac{\text{mètres}}{\text{seconde}}$ à la distance de 2 mm. de l'électrode. Les vapeurs du magnésium donnent des vitesses beaucoup plus petites.

Ces recherches seront continuées.

C. Marie.

1513. Richards, Theodore W. and **Wells**, Roger C. — „*The Transition Temperature of Sodic Bromide; a new fixed Point in Thermometry.*" Proc. Americ. Acad., XLI, p. 433; also ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 348—361, 1906.

The results of this paper may be summed up in the following sentences:

1. Pure sodic bromide is not to be obtained by recrystallizing the ordinary commercial samples, but must be made from pure bromine and pure sodic carbonate.
2. Prepared in this way, our salt upon analysis was found to correspond very closely with the new value of the atomic weight of sodium, 23,008, if silver be taken as 107,93 and bromine 79,955. Therefore, it was presumably pure.
3. The less pure material on successive recrystallization gave in every case a slightly rising transition temperature as the crystalli-

zation proceeded. Only the purest material melted at a perfectly constant point, therefore constancy of melting point is an indicator of purity; but it is safer to analyze the salt as well.

4. When all precautions are taken it is possible to duplicate the results for the transition temperature with samples of salt prepared in different ways and at different times without great difficulty; a value within 0,01° of the truth may be easily obtained, and further precautions enable one to approach much closer. Therefore, the point is one suitable to use in the calibration of thermometers, although its determination requires more chemical skill than that involving sodic sulphate.
5. The actual value of the transition temperature on the international hydrogen scale is 50,674°.

(Harvard College.) Authors.

1514. Richards, Theodore W. and **Jackson,** Frederick G. — „*A new Method of Standardizing Thermometers below 0° C.*" Proc. Americ. Acad., XLI, p. 449; also ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 362—365. 1906.

The object of the paper is to describe the practical working of a method which may be easily carried out by any one, a method which has already been suggested by one of us in a previous paper.*)

Evidently a solution of given concentration of a given substance must freeze always at exactly a given temperature. If, then, the freezing points of a series of solutions of this substance are determined once for all on a given thermometer of known precision, any other thermometer in any part of the world may be compared at these points with the standard thermometer by finding its readings in similar freezing solutions. If the indications of the standard thermometer are plotted in a curve comparing concentration with scale reading, any point on any thermometer may be verified. This verification is obviously accomplished by immersing the instrument into a mixture of cracked ice and water and adding the dissolved substance until the desired point is reached and maintained. An analytical determination of the concentration of the solution then gives at once by comparison with the standard curve the true value of the temperature which corresponds with this concentration, and hence the error of the thermometer. For example, supposing that the error of the graduation of an uncertain thermometer at reading —1,513° is desired, the thermometer is immersed in ice and water, and hydrochloric acid is added until this point is reached. The solution is then analyzed and found to be 0,4085° normal. From the standard curve given it is quickly found that this concentration should give a reading of 1,498°, therefore the thermometer at this place was clearly 0,015° in error. The practical value of the method obviously depends wholly upon the accuracy with which the curve comparing concentration and temperature reading has been determined. This accuracy depends, first, on the accuracy of the standard thermometer; second, upon the care in adjusting of the freezing point; and third, on the accuracy of the analysis.

The data given are for the construction of a curve enabling direct comparisons of a thermometer to be made with a minimum of labor. The

---

*) T. W. Richards, „The Freezing Points of Dilute Solutions", Journ. Am. Chem. Soc., 25, p. 297, 1903; ZS. f. physik. Chem., Bd. 44, p. 570, 1903.

method is shown to be both practically and theoretically satisfactory. This paper is preliminary in nature, and does not pretend to give final values, because only a single standardized thermometer was used.

(Harvard College.) Authors.

1515. Koenigsberger, J. und **Reichenheim,** O. — *„Über die Elektrizitätsleitung einiger natürlich kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits. Nebst Anhang: Über einige polymorphe Modifikationen.“* Neues Jahrb. f. Min., Bd. II, p. 20—49, 1906.

Die Verf. teilen die Ergebnisse ihrer Messungen mit, die an folgenden Mineralien ausgeführt worden sind: Eisenglanz, Zinnstein, Molybdänglanz, Pyrit, Markasit, Bleiglanz, Graphit.

Sie bilden eine Erweiterung der Arbeit der Verf. über denselben Gegenstand im Centralbl. f. Min., p. 454—470, 1905.

Die Schlussfolgerungen, welche die Verf. aus ihrer Arbeit ziehen, sind folgende:

1. Elektrische Polarisation und unipolare Leitung ist nicht nachweisbar.
2. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Widerstand und seinen Temperaturkoeffizienten. Der negative Temperaturkoeffizient ist um so grösser, je grösser der Widerstand ist. Unterhalb eines Widerstandes von etwa 0,01 Ω ist der Temperaturkoeffizient positiv. Es lässt sich aus der Elektronentheorie eine Formel für die Leitfähigkeit ableiten.
3. Der Widerstand steht mit der Kristallform und der Zusammensetzung in Beziehung. Man kann sagen, dass paramagnetische Körper besser leiten als diamagnetische.

Zum Schluss werden einige beobachtete Umwandlungen in allotrope Modifikationen erörtert. D'Ans.

1516. Binet du Jassoneix. — *„Sur les propriétés magnétiques des combinaisons du bore et du manganèse.“* C. R., t. 142, p. 1336—1338, 1906.

Si on détermine les propriétés magnétiques des fontes contenant à la fois du bore et du manganèse on arrive à cette constatation que des deux borures définés MnB et MnB_2 seul le premier présente des propriétés magnétiques et la perméabilité des fontes borées de manganèse est d'autant plus grande qu'elles contiennent d'avantage de ce borure.

C. Marie.

1517. Deecke, W. — *„Erdmagnetismus und Schwere in ihrem Zusammenhange mit dem geologischen Bau von Pommern und dessen Nachbargebieten.“* Neues Jahrb. f. Min., Beilagebd. XXII, p. 114—138, 1906.

D'Ans.

Stöchiometrie.

1518. Gutbier, A. — *„Das Atomgewicht des Tellurs.“* Sitzungsber. d. Phys.-med. Sozietät Erlangen, Bd. 37, p. 270—311.

Die ausführliche Arbeit enthält genaue Angaben über die Reinigung des zu Atomgewichtsbestimmungen notwendigen Materials und eine kritische Würdigung der früheren Arbeiten. Verf. selbst führte neue Atomgewichtsbestimmungen nach folgenden drei Methoden aus:

I. durch Überführung des basischen Tellurnitrats in Tellurdioxyd,

II. durch Reduktion des Tellurdioxyds mittelst Wasserstoff,

III. durch Reduktion des Tellurdioxyds mittelst Hydrazin.

Es ergab sich nach I als Mittelwert von 8 Bestimmungen 126.83, nach II und III als Mittel von je 5 und 3 Bestimmungen 127.61. Die erste Methode enthält jedoch prinzipielle Fehlerquellen und es kommt daher der Zahl 127,61 die grösste Bedeutung zu; diese Zahl stimmt sehr gut mit den besten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs von Köthner, Staudenmeier usw. überein. Das Atomgewicht des reinen Jods ist daher sicher niedriger als das des Tellurs.

Chem. Inst. d Univ. Erlangen. H. Grossmann.

1519. Gallo, G. — *„L'equivalente elettrochimico dell' Jodio."* (Das chemische Äquivalent des Jods.) Gazz. chim. ital., XXXVI, p. 116—128, 1906.

Nach einer Übersicht über die zahlreichen Bestimmungen des Atomgewichts des Jods beschreibt der Verf. seine Methode, welche auf der Bestimmung des bei der Elektrolyse von Jodkalium an der Anode ausgeschiedenen Jods, unter gleichzeitiger Messung der in einem Silbervoltameter zu gleicher Zeit abgeschiedenen Silbermenge, beruht. Die Hauptschwierigkeit, nämlich die Entstehung sekundärer Reaktionen des abgeschiedenen Jods zu verhindern im Sinne der Gleichungen:

1. $J_2 + 2KOH = 2KJO + H_2$,
2. $3KJO = 2KJ + KJO_3$,

gelingt mit Hilfe des p. 119 abgebildeten Elektrolysierapparats, der im wesentlichen aus zwei kommunizierenden Röhren besteht, deren Kathode sich am Boden der einen Röhre befindet, während die Anode oberhalb der Kommunikationsstelle befestigt ist. Unter diesen Umständen findet keine Diffusion statt.

Man lässt den Strom am besten längere Zeit hindurchgehen (24 bis 36 Stunden bei sehr kleinen Stromstärken 0.002—0,005 Amp.), und bestimmt das im Jodkalium als Trijodid gelöst. Jod mit Thiosulfat.

Die erhaltenen zahlreichen Resultate führten zu dem Wert 126.89 für $O = 16$. Sofern keine Sauerstoffentwickelung stattfindet, lässt sich der beschriebene Apparat als Voltameter benutzen, wobei das Jod titrimetrisch zu bestimmen ist. Ein Äquivalent Jod entspricht 96547 Coulombs.

(Roma, Labor. di Chimica R. Scuola Ingegneri.)

H. Grossmann.

1520. Baxter, G. P. and **Hines,** M. A. — *„A Revision of the Atomic Weight of Manganese."* Jour. Amer. Chem. Soc., 28, p. 1560, 1906 and ZS. f. anorg. Chem., Bd. 51, p. 202—222, 1906.

Four samples of manganous bromide were prepared. In the case of Samples A and B, the manganese was freed from other metals by crystallization of potassium permanganate, this operation being performed three times with Sample A and ten times with Sample B. After reduction with sulphur dioxide both samples were converted into bromide by precipitation with ammonium carbonate, solution of the carbonate in nitric acid and crystallization of the nitrate, re-precipitation with ammonium carbonate in platinum, and finally solution of the carbonate in hydrobromic acid in a quartz dish. Bromine was expelled from the solution by heating, and the bromide was several times recrystallized in quartz and then in platinum vessels.

Samples C and D were obtained from commercial pyrolusite and manganous sulphate respectively. Purification was effected by fractionation

with hydrogen sulphide and sodium hydroxide and by crystallization of manganous nitrate and bromide. The manganese was converted into bromide as in the case of Samples A and B.

After fusion in a stream of nitrogen and hydrobromic acid gases in a platinum boat, the bromide was dissolved and precipitated with a weighed equivalent amount of the purest silver. The exact end-point was found, and then the precipitated silver bromide was collected and weighed.

The Atomic Weight of Manganese.

Ag = 107,930 Br = 79,953

Series I $MnBr_2 : 2 Ag$

Number of Analysis	Sample of $MnBr_2$	Corrected Weight ot $MnBr_2$ grams.	Corrected Weight of Ag grams.	Atomic Weight of Manganese
1	A	6,53738	6,56755	54,962
2	A	4,81005	4,83238	54,957
3	C	4,88097	4,90354	54,960
4	C	5,63219	5,65813	54,964
5	A	5,79924	5,82600	54,963
6	C	6,58983	6,62041	54,957
7	B	4,19911	4,21839	54,967
8	A	3,59809	3,61478	54,957
9	B	5,16334	5,18711	54,965
10	B	3,92226	3,94042	54,959
11	B	4,49158	4,51250	54,953
12	C	3,60071	3,61736	54,960
13	D	4,77392	4,79620	54,951
14	D	3,57660	3,59319	54,957
15	D	5,69972	5,72641	54,948
			Average . . .	54,959

Series II $MnBr_2 : 2 AgBr$

Number of Analysis	Sample of $MnBr_2$	Corrected Weight of $MnBr_2$ grams.	Corrected Weight of AgBr grams.	Atomic Weight of Manganese
16	A	5,58416	9,76561	54,964
17	A	5,63432	9,85345	54,961
18	A	6,53738	11,43300	54,957
19	A	4,81005	8,41206	54,959
20	C	4,88097	8,53642	54,950
21	C	5,63219	9,85008	54,954
22	C	6,52626	11,41293	54,968
23	A	5,79924	10,14206	54,957
24	A	3,59809	6,29271	54,952
25	B	5,16334	9,02959	54,966
26	B	3,92226	6,85968	54,951
27	B	4,49158	7,85571	54,942
28	C	3,60071	6,29740	54,949
29	D	4,77392	8,34915	54,951
30	D	3,57660	6,25569	54,933
31	D	5,69972	9,96840	54,947
		Average, rejecting Analysis 30		54.955
		Average of Series I and II . .		54,957

Sample B of manganous chloride was made by dissolving the purest carbonate, from which Sample B of the bromide was prepared, in hydrochloric acid in a quartz dish. Free chlorine was expelled as in the case of the bromide and the salt was recrystallized in platinum.

The manganous nitrate mother liquors of Samples B and D were combined and recrystallized, and from the pure nitrate Sample E of manganous chloride was prepared.

The manganous chloride was dehydrated by fusion in hydrochloric acid and then analyzed in the same way as the bromide.

The Atomic Weight of Manganese.

Ag = 107,930 Cl = 35,473

Series III $MnCl_2 : 2\,Ag$

Number of Analysis	Sample of $MnCl_2$	Corrected Weight of $MnCl_2$ grams.	Corrected Weight of Ag grams.	Atomic Weight of Manganese
32	B	4,62970	7,93740	54,960
33	B	3,52899	6,05041	54,958
34	B	3,30881	5,67279	54,960
35	E	3,56843	6,11818	54,955
36	E	3,45083	5,91637	54,958
37	B	4,47948	7,67995	54,959
38	E	3,92089	6,72227	54,958
			Average . . .	54,958

Series IV $MnCl_2 : 2\,AgCl$

Number of Analysis	Sample of $MnCl_2$	Corrected Weight of $MnCl_2$ grams.	Corrected Weight of AgCl grams.	Atomic Weight of Manganese
39	B	4,62970	10,54641	54,957
40	B	3,52899	8,03868	54,962
41	B	3,30881	7,53731	54,959
42	E	3,56843	8,12932	54,950
43	E	3,45083	7,86129	54,952
44	B	4,47948	10,20372	54,963
45	E	3,92089	8,93140	54,962
			Average . . .	54,958
			Average of Series III and IV	54,958
			Average of Series I, II, III and IV	54,957

Average of Analyses with Sample A of $MnBr_2$	54,959
„ „ „ „ „ B „ „	54,958
„ „ „ „ „ C „ „	54,958
„ „ „ „ „ D „ „	54,951
„ „ „ „ „ B „ $MnCl_2$	54,960
„ „ „ „ „ E „ „	54,956
Average . . .	54,957

The close agreement of the averages of Series I, II, III and IV and of the averages of analyses with the different samples of material, leaves little doubt that the atomic weight of manganese lies very near the value 54.96 (Ag = 107,930).

Baxter.

1521. Baxter, G. P. and **Coffin,** F. B. — *„A Revision of the Atomic Weight of Cobalt. Fourth Paper: — The Analysis of Cobaltous Chloride.“* Jour. Amer. Chem. Soc., 28, p. 1580, 1906, and ZS. f. anorg. Chem., Bd. 51, p. 171—180, 1906.

Purpureo-cobalt chloride was prepared in a pure state by repeated solution in ammonia in platinum vessels and precipitation with hydrochloric acid in quartz dishes. The final product was converted into cobaltous and ammonium chlorides by careful heating (Sample I).

Pure electrolytic cobalt was dissolved in hydrochloric acid and the chloride was recrystallized in platinum. The product was carefully dehydrated without melting in an air-bath (Sample II).

Weighed portions of the chloride, after being heated in pure dry hydrochloric acid gas to expel ammonium chloride and moisture, were first titrated against weighed portions of the purest silver. Then the precipitated silver chloride was collected and weighed.

The Atomic Weight of Cobalt
Ag = 107,930 Cl = 35,473.

Series I. $CoCl_2 : 2\,Ag$

Number of Analysis	Sample of $CoCl_2$	Corrected Weight of $CoCl_2$ grams.	Corrected Weight of Ag grams.	Atomic Weight of Cobalt
1	I	1,09959	1,82671	58,991
2	I	1,47733	2,45398	59,005
3	II	3,84133	6,38081	59,005
4	II	3,64342	6,05232	58,999
5	II	2,96315	4,92244	58,995
6	II	3,48418	5,78815	58,991
7	II	3,29523	5,47410	58,995
8	I	1,57655	2,61905	58,992
			Average . . .	58,997

Series II. $CoCl_2 : 2\,AgCl$

Number of Analysis	Sample of $CoCl_2$	Corrected Weight of $CoCl_2$ grams.	Corrected Weight of AgCl grams.	Atomic Weight of Cobalt.
9	I	1,09959	2,42676	59,009
10	I	1,47733	3,26095	58,988
11	II	3,84133	8,47735	59,014
12	II	2,96315	6,54019	58,997
13	II	3,48418	7,69084	58,986
14	II	3,29523	7,27284	59,002
15	I	1,57655	3,48012	58,982
			Average . . .	58,997
		Average of Series I and II	. . .	58,997

The final result confirms earlier analyses of cobaltous bromide, in which the atomic weight of cobalt was found to be 58,995.

Baxter.

1522. Baxter, G. P., **Boylston,** A. C. and **Hubbard,** R. A. — *„The Solubility of Potassium Permanganate.“* Jour. Amer. Chem. Soc., 28, p. 1336, 1906.

Saturated solutions of potassium permanganate were prepared by agitating the salt either with water or with supersaturated solutions in sealed tubes in a thermostat. The solutions were analyzed by evaporation and weighing the residual salt, or by titration with oxalic acid, or by reduction with sulphurous acid and weighing the resulting potassium and manganous sulphates.

Temperature degrees	Percent of $KMnO_4$	Parts of $KMnO_4$ to 100 parts of water
0	2,75	2,83
9,8	4,13	4,31
19,8	5,96	6,34
24,8	7,06	7,59
29,8	8,28	9,03
34,8	9,64	10,67
40,0	11,16	12,56
45,0	12,73	14,58
50,0	14,45	16,89
55,0	16,20	19,33
65,0	20,02	25,03

Baxter.

1523. Pajetta, R. — *„Sulla solubilità di alcuni benzoati nell'acqua e sul benzoato di Stronzio."* (Über die Löslichkeit einiger benzoesaurer Salze im Wasser und über das Strontiumbenzoat.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 67—70, 1906.

Die Kenntnis der benzoesauren Salze ist noch sehr unvollständig, besonders das physikalische Verhalten ist kaum näher quantitativ bekannt. Der Verf. beschreibt das bisher unbekannte Strontiumsalz, das mit 1 Molekül H_2O von Giudice unlängst als weisses kristallisches Pulver erhalten wurde. Das Kristallwasser entweicht erst vollständig bei 130—140°. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes im Wasser ergab folgende Werte:

t	g Salz in 100 g Lösung
15,7°	5,31
24,7°	5,40
31,4°	5,40
40,9°	5,77

Die Löslichkeit nimmt also mit der Temperatur sehr langsam zu.

Für Kaliumbenzoat $KC_7H_5O_2 + 3H_2O$ wurden folgende Werte, ebenfalls auf wasserfreies Salz bezogen, erhalten

t	g Salz in 100 g Lösung
17,5°	41,1
25,0°	42,4
33,3°	44,0
50,0°	46,6

Das früher als in Wasser und Alkohol löslich bezeichnete Bleisalz $Pb(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ ist tatsächlich in Wasser sehr schwer löslich.

t	g Salz in 100 g Lösung
18°	0,149
40,6°	0,249
49,5°	0,310

Zinkbenzoat $Zn(C_7H_5O_2)_2$ wurde wie das Bleisalz durch doppelte Umsetzung erhalten, da die Absättigung der Säure mit $ZnCO_3$ zu basischen

Salzen führt. Die Lösung reagiert stark sauer und ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem.

t	g Salz in 100 g Lösung
15,9°	2,55
17,0	2,49
27,8°	2,14
31,3	2,05
37,5°	1,87
49,8°	1,62
58,0°	1,45

Die anderen Benzoate sind noch wenig hinsichtlich der Löslichkeit untersucht worden.

(Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Univ. di Padova.)

H. Grossmann.

1524. Vaubel, W. — *„Beitrag zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch Kohle."* Journ. f. prakt. Chem., [2], 74, p. 232—236, 1906.

Der Verf. hat in seinem Lehrbuch mit dem Begriff der Gravitoaffinität als einem Teil der chemischen Affinität, deren Wirksamkeit durch die Masse bzw. durch das Gewicht des betreffenden Atoms oder Moleküls bedingt sei, operiert. Er erklärt die Absorption von Gasen durch Kohle, bei der Wärme frei wird, als eine Wirkung der Gravitoaffinität. Seine Anschauungen erfahren eine gewisse Stütze durch Arbeiten von Favre (Ann. Chim. Phys., 1, p. 209, 1874) und Chappuis (J.-B., 1883, p. 129). Der Verf. versucht mit Hilfe eines Gravitoaffinitätsfaktors aus der Absorption die Grösse der zu erwartenden Molekularverbindung zu berechnen. So kommt er zu dem Ergebnis, dass die Kohlenstoffmolekel aus 4 Atomen oder einem Vielfachen davon besteht (vgl. Vaubel, Theoretische Chemie, I, p. 381). Die bisherigen Messungen über die Absorption von Gasen stimmen jedenfalls mit der vom Verf. entwickelten Theorie gut überein.

H. Grossmann.

1525. Spens, W. — *„The Relation Between the Osmotic Pressure and the Vapour Pressure in a Concentrated Solution."* Roy. Soc. Proc., vol. 77, p. 234, 1906.

The relation between the vapour pressure and osmotic pressure when calculated by Van't Hoff's method (consideration of an isothermal cycle), is different to the relation obtained by considering a column of solution, separated from the solvent by a semipermeable membrane.

The author finds that the latter method is unsound.

The result it really gives, is the relation between the osmotic pressure at the bottom of the column and the vapour pressure at the top. Since the concentration differs at the top and bottom, this result is not what is required.

From thermodynamical considerations, the formula

$$P v_s = s p \log \frac{p}{p_1}$$

is deduced. This is compared with Lord Berkeley and Hartley's formula

$$P u = s p \log \frac{p}{p_1}$$

(v. above) u is the specific volume of the solvent, while v_s is the increment involume of a large mass of solution when unit mass of solvent is added. u and v_s are only equal when the contraction on dilution is negligible,

and this is often not the case. The error in the latter equation is then explained. It is due to the incorrect assumption that the osmotic pressure, is independent of the hydrostatic pressure of the solvent.

H. E. Watson.

1526. **Berkeley,** Earl of, and **Hartley,** E. G. J. — *„The Determination of the Osmotic Pressures of Solutions by the Measurement of their Vapour Pressures."* Roy. Soc. Proc., vol. 77, p. 156, 1906.

Dry air was passed through three vessels; the first containing the solution, the vapour pressure of which was to be measured, the second containing pure water, and the third, sulphuric acid. From the weights of these, the vapour pressure could be calculated. Great care was given to experimental details. Inaccuracies arose when air was bubbled through the solution, and consequently a special vessel was devised, whereby the air only passed over the surface of the liquid. Satisfactory joints were also difficult to find, but one type was successful. The whole apparatus was immersed in a thermostat bath. Quantities of solution were used such that the experimental error should not exceed five per cent. The conditions for accurate weighing were also carefully studied.

For calculation of the osmotic pressure the formula

$$P = \frac{A\,s}{\sigma} \log \frac{p}{p_1}$$

where P is the osmotic pressure, p, p_1 the vapour pressures of water and solution respectively, s the density of the water, and σ that of its vapour, was used.

It was found that the formula

$$P = \frac{A\,\varrho}{\sigma} \log \frac{p}{p_1},$$

where ϱ is the density of the solution, did not give results which agreed with one another, especially for high concentrations.

Consequently the authors investigated the latter equation very carefully, and found that in its proof, it was assumed that the concentration of a long vertical column of solution was uniform throughout. This is not the case.

Allowing for this difference in concentration, they deduced the first equation, and found that results, when calculated by its means, agreed within five per cent. H. E. Watson.

1527. **Kahlenberg,** Louis. — *„On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure, with observations concerning dialysis."* Trans. Wisconsin Acad. of Sciences, Arts and Letters, 15, p. 208—272; also Journ. of Physical Chem., 10, p. 141—209, 1906.

This paper presents the results of a large number of qualitative osmotic experiments in which various liquids are separated from each other by different septa. Attempts are made to measure osmotic pressures by methods like those hitherto in use. These methods are incapable of yielding satisfactory results because it is necessary to stir continuously the liquids bathing the membrane in order that the maximum pressure may be attained. The results of quantitative measurements of osmotic pressures of cane sugar and also of LiCl in pyridine using a membrane of vulcanized caoutchouc are presented. In making these measurements the liquids were continually stirred by means of a new form of apparatus especially devised for the purpose.

The experiments demonstrate that whether osmosis wil take place in a given case or not depends upon the specific nature of the septum and the liquids that bathe it; and if osmosis does occur, these factors also determine the direction of the main current and the magnitude of the pressure developed. The motive force in osmotic processes lies in the specific attractions or affinities between the liquids used, and also those between the latter and the septum employed. These attractions or affinities have also at times been termed the potential energy of solution, etc.; they are to the mind of the writer essentially the same as what is commonly termed chemical affinity.

It is emphasized that the experiments clearly show that osmotic pressures are equilibrium pressures, and that in the osmotic process there is always a current in both directions, though the main current may in specific cases be so much stronger than the minor, that the latter almost sinks into insignificance. In such cases the septum employed is termed „semipermeable". Vulcanized caoutchouc was found to be „semipermeable" when used as a membrane separating pyridine solutions of silver nitrate, lithium chloride, and cane sugar from the pure solvent.

The results of the quantitative measurements of osmotic pressure already mentioned above, show that the gas laws do not hold; and it has consequently been pointed out that the latter can not serve as a basis for a satisfactory theory of solutions.

Experiments on dialysis are performed, and the advantage of stirring the liquids in these processes is indicated. It is further demonstrated experimentally that whether substances pass through membranes or not, does not depend upon their colloidal or crystalloidal character, but solely upon their affinity for the membrane employed and for the liquids that bathe it.

For the details of the various experiments described in the article, the original must be consulted. Author.

1528. Pappadà, N. — *„Sulla natura della coagulazione."* (Über die Natur der Coagulation.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 259—264, 1906.

Der Verf. ist im Gegensatz zu Bruni (Soc. chim. di Roma, 8. Jan. 1905) nicht der Ansicht, dass die Koagulation vornehmlich ein Phänomen der Hydrodiffusion ist, da die Schnelligkeit der Koagulationswirkung eines Salzes der Alkalimetalle sich nach ihrer Geschwindigkeit der Diffusionswirkung richtet.

Nach den ausführlich entwickelten Ansichten des Verfs. lassen sich aus den Beobachtungswerten zurzeit folgende Schlüsse ziehen:

„Die Koagulationswirkung eines Elektrolyten hängt von der Geschwindigkeit der Diffusion und der elektrischen Ladung des Kations ab und nimmt zu, wenn diese ansteigen, natürlich auf Elektrolyten von chemisch äquivalenter Konzentration bezogen.

Bei Kationen von derselben elektrischen Ladung hängt die Koagulationswirkung von der Hydrodiffusionswirkung ab und nimmt beim Ansteigen derselben zu."

Der Verf. bespricht die neueren Arbeiten von Bechhold und Giolitti auf dem Gebiet der Kolloidchemie, er beabsichtigt seine Studien besonders auf solche organischen Kolloide auszudehnen, welche semipermeable Membranen liefern können.

(Labor. di Chimica Generale ed Agraria del R. Istituto Technico di Melfi.) H. Grossmann.

1529. Schulze, E. — *„Über das spezifische Drehungsvermögen von Glutamin."* Chem. Ber., Bd. 39. p. 2932—2933. 1906.

Vom Verf. wurde beobachtet, dass das Drehungsvermögen von Glutamin verschiedener Provenienz zwischen

$$(\alpha)_D^{20} = +1{,}90 \text{ bis } (\alpha)_s^{20} = 9{,}5$$

schwankte, während Sellier

$$(\alpha)_s = +6{,}25^0$$

fand. Dieser Umstand ist, da Versuchsfehler in dieser Höhe ausgeschlossen sind, damit zu erklären, dass rechtsdrehendes Glutamin, wachsende Mengen seiner optischen Antipode enthält. R. Kremann.

1530. Winther, Chr. — *„Zur Theorie der optischen Drehung II."* ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 703—718, 1906.

Es wird auf die Notwendigkeit von sehr genauen Dichtebestimmungen als Grundlage für die Berechnung der spezifischen Volumina von gelösten, aktiven Stoffen hingewiesen.

Als weitere Beispiele der ersten Gruppe (einfache Proportionalität zwischen Drehungs- und Volumänderungen) werden Berechnungen an verschiedenen Lösungen von Kampfer und Terpentinöl mitgeteilt. Als Beispiele der zweiten Gruppe (Einfluss des Molekulargewichtes auf die Drehung) werden die Beobachtungen über 52 verschiedene reine, aktive Flüssigkeiten berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt.

Bei der Besprechung der Dispersionsverhältnisse wird gezeigt, dass alle zur ersten Gruppe gehörigen Stoffe notwendig einen von der Konzentration unabhängigen Lösungsdispersionskoeffizienten (ZS. f. physik. Chem., Bd. 45, p. 369) besitzen müssen; die Existenz des rationellen Dispersionskoeffizienten (ZS. f. physik. Chem., Bd. 41, p. 207; Bd. 45, p. 367) führt auch für die Stoffe der zweiten Gruppe zur Aufstellung eines von der Konzentration (wenigstens sehr angenähert) unabhängigen Lösungsdispersionskoeffizienten, und der Zusammenhang der Grösse diesen Koeffizienten mit der Bildung oder Nichtbildung von Verbindungen zwisches gelöstem Stoffe und Lösungsmittel wird diskutiert.

Kopenhagen, Chem. Universitätslaboratorium. Autoreferat.

Chemische Mechanik.

1531. Robertson, T. Brailsford. — *„Note on an extension of the theoretical applicability of Guldberg and Waage's Mass Law."* Jour. Phys. Chem., 10, p. 521—523, 1906.

It is frequently stated that the Guldberg and Waage Mass-equation can only be applied with a theoretical basis to systems which obey the gas law PV = RT.

In this paper it is pointed out that Guldberg and Waage's law is also theoretically applicable to systems obeying the law P (V—d) = RT, where d is a constant.

Spreckels Physiol. Lab. Univ. of California. Author.

1532. Robertson, T. Brailsford. — *„On the conditions of equilibrium of an associating amphoteric electrolyte in the presence of any number of non-amphoteric electrolytes."* Jour. Phys. Chem., 10, p. 524—582, 1906.

In the introduction, the successes and failures in the attempt to discover simple stoichiometrical relations in protein systems are reviewed,

and the author suggests that the successes are possibly particular cases of some more general relations and that these more general relations may be ascertained by a study of the equilibrium conditions of an amphoteric electrolyte which associates, in solution.

The author suggests the following nomenclature:

The term „ampholyte“ is used as a synonym or „amphoteric electrolyte“.

Ampholytes which may be represented, as regards their dissociation, by the symbols $H^+ + XOH^-$ and $HX^+ + OH^-$ are designated acid and basic ampholates respectively, to distinguish them from their salts.

The simplest ampholate in a given system, represented by HXOH, is designated the ampholate of the first order, those represented by HXXOH, ..., HXX . . . . . OH, being designated ampholates of the second . . . . . . nth orders. The compounds of an acid ampholate with a non-amphoteric base or of a basic ampholate with a non-amphoteric acid are termed „amphosalts“.

An ampho-salt formed by the substitution of a base for hydrogen in an acid ampholate can dissociate into ions in either of two ways, either it can dissociate into the ion which has replaced the hydrogen of the ampholate and an anion, or it can dissociate into a cation and a hydroxyl, thus, in the second instance, acting as a base; such ampho-salts are termed basic ampho-salts. Similarly, the ampho-salt formed by the substitution of an acid radical for the hydroxyl of an ampholate can act either as a salt or as an acid, and when acting as an acid is termed an acid ampho-salt. The combination of an acid ampho-salt with a basic ampho-salt, which can no longer split off hydrogen or hydroxyl ions is termed a „di-salt“.

The term „internal salt“, due to Winkelblech, is restricted to the neutral substances formed from the ampholates of the corresponding orders by a modification of the internal structure.

The term „association-salt“ is restricted to the neutral substances formed by the combination of two or more ampholates of lower orders.

In part II of the paper the conditions of equilibrium in the following systems are discussed:

A. An associating amphoteric electrolyte the ions of which are all univalent, in the absence of other electrolytes.

B. An associating ampholyte, the ions of which are univalent, in the presence of any number of non-amphoteric electrolytes the ions of which are all univalent.

C. Two associating ampholytes, the ions of which are univalent, in the presence of any number of non-amphoteric electrolytes, the ions of which are all univalent.

D. An associating ampholyte, the ions of which are both divalent and univalent, in the presence of any number of non-amphoteric electrolytes the ions of which are univalent.

E. An associating ampholyte, the ions of which are all univalent, in the presence of any number of non-amphoteric electrolytes, the ions of which are partly univalent and partly divalent.

In connection with system D it is pointed out that proteins, as regards valency relations, may be divided into class I to which e. g. globulin belongs, and class II to which e. g. casein belongs. Proteins of class I in the presence of any electrolytes, whether univalent or divalent, may be

regarded as forming a system B. Proteins of class II form, in addition to system B, systems D and E. In connection with system B it is shown that the relations between the concentration of an electrolyte and the solubility or degree of swelling of a protein in the solution can be predicted from the equations for the equilibrium of an associating ampholyte, as well as the influence of the number of different non-amphoteric ions upon these relations. In connection with system E the conditions under which the solvent powers of salts for an associating ampholyte may be expected to be additive are discussed and also a suggestion offered in regard to the relation between the valency and the precipitating power of non-amphoteric ions.

In connection with system C it is pointed out that in order that Guldberg and Waage's Mass law may be directly applied to the reaction between two different associating ampholytes, one of the reacting ampholytes must be „iso-electric“ and must remain so throughout the reaction, or else the acid function of the one and the basic function of the other must be negligible.

It has been suggested that the effects of electrolytes upon living tissues are to be traced to the formation of compounds, termed „ion-proteids“, in the tissues. In part III of the paper the connection between this investigation and the ion-proteid hypothesis is discussed, and the hypothesis is advanced that the compounds which have been termed „ion proteids“ are, in reality, ampho-salts of the proteins, that the „non-dissociable“ ion-proted compounds, known to exist in tissues, are ampho-salts dissociating as acids and bases, or else di-salts, and that the influence of electrolytes upon the properties and reactions of tissues may possibly be largely attributed to alterations in the equilibrium discussed in this paper.

Spreckels Physiol. Lab. Univ. of California. Author.

1533. Peters, W. — *„Über Reaktionen bei tiefer Temperatur. I. Mitteilung: Zyanide.“* Chem. Ber., Bd. 39, p. 2782—2785, 1906.

Der Verf beobachtete, dass beim Zusammenbringen von aromatischen Aminen, deren Dissoziationskonstante 0.047 und grösser sind, wie Propylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Dimethylhydrazin, Pentamethylendiamin, Piperidin, Coniin mit Blausäure in absolut ätherischer Lösung bei — 70°, sich Zyanide bilden, die sich alle bei 0° zersetzen. Phosphine, Pyrrol, Methylketol, Pyridin, Chinozin, Chinin, Morphin, erwiesen sich in dieser Beziehung als indifferent. R. Kremann.

1534. Winther, Chr. — *„Studien über katalytische Razemisierung. (Fortsetzung.)“* ZS. f. physik. Chem., Bd. 56, p. 719—749, 1906.

Durch kinetische Betrachtungen und Berechnungen wird nachgewiesen, dass bei der Umwandlung der Weinsäure zuerst nur Mesoweinsäure entsteht, die sich dann weiter, und zwar in eine gleichmolekulare Mischung von d- und l-Weinsäure umwandelt, dass also eine direkte Traubensäurebildung innerhalb der bei den Versuchen verwendeten Konzentrations- und Temperaturgrenzen nicht stattfindet.

Es wird als wahrscheinlich hingestellt, dass die katalytische Wirkung bei der Alkalirazemisierung den Hydroxylionen zugeschrieben werden muss, und es ward deshalb nach verschiedenen Methoden versucht, die Konzentrationen dieser Ionen in den Versuchslösungen festzustellen, was jedoch nicht gelang. Die Versuche ergaben nur das unerwartete Resultat, dass

die Konzentration der Hydroxylionen in konzentrierten Kali- resp. Natronlösungen durch den Zusatz von Kali- resp. Natronsalzen vermehrt wird.

Aus dem optischen Verhalten der alkalischen Weinsäurelösungen und ähnlicher Erscheinungen wird der Schluss gezogen, dass die Razemisierung in alkalischen Lösungen in erster Linie durch die Bildung von Alkoholaten (z. B. Mononatrium-Dinatriumtartrat):

COONa
|
CHONa
|
CHOH
|
COONa

verursacht wird. Diese Auffassung wird

1. durch Messung der Drehungen genannter Lösungen für verschiedene Temperaturen und Farben und Nachweis der Proportionalität zwischen Drehungsänderung durch Zusatz von Alkali und gleichzeitiger Razemisierungsgeschwindigkeit, und
2. durch Darstellung und Analyse der oben genannten Natriumverbindung erhärtet.

Diese Verbindung erleidet bei 51,5^0 eine Umwandlung, die thermometrisch festgestellt wurde.

Schliesslich wird eine mögliche Erklärung der bei der Mandelsäure vorgefundenen Anomalie (siehe das Referat der ersten Abhandlung No. 1360) aufgestellt.

Kopenhagen, Chem. Universitätslaboratorium. Autoreferat.

Elektrochemie.

1535. Ulpiani, C. und **Rodano**, G. A. — „*Elettrosintesi nel gruppo degli ossimido-eteri.*" (Elektrosynthesen in der Gruppe der Oximidoäther.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 79—86, 1906.

Vgl. auch Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, 601—607, 1905; Physik.-chem. Centralbl.,. III, No. 498, 1906. H. Grossmann.

1536. Parravano, N. und **Marini**, C. — „*Sull' acido ipofosforico.*" (Über die Unterphosphorsäure.) Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, II, 203 bis 211 und 305—311, 1906.

Trotz vieler Untersuchungen über die von Salzer entdeckte Unterphosphorsäure herrschte bisher Unsicherheit über die Basizität derselben. Die Verff. bestimmten zuerst die Leitfähigkeiten der beiden Salze $NaHPO_3$ und Na_2PO_3. Sie fanden folgende Mittelwerte

$v = 10^{-3}\varphi$	$NaHPO_3$ μ	$^1/_2\,Na_2PO_3$ μ
32	80,2	86,3
64	86,5	97,8
128	91,2	109,5
256	94,4	117,0
512	96,9	123,3
1024	98,5	124,1

Die Differenzen $\mu_{1024}-\mu_{32}$ sprechen für die Verdoppelung der Molekularformeln also $Na_2{}^{\cdot\cdot}H_2P_2O_6{}''$ und $Na_4{}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}P_2O_6{}''''$. Da die Leitfähigkeitsmessungen

immerhin bei stärkeren Verdünnungen auf hydrolytische Spaltung schliessen liessen, so wurden Komplexverbindungen der Unterphosphorsäure mit Molybdän und Wolframsäure untersucht, bei welchen der Rest P_2O_6 als Bestandtei eines komplexen Anions auftritt.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$v = 10^{-3}\varphi$	$^1/_4(Na_4P_2O_6 \cdot MoO_3)$	$^1/_4(Na_4P_2O_6\ 2MoO_3)$	$^1/_4(Na_4P_2O_6\ 3MoO_3)$	$^1/_4(Na_4P_2O_6\ 4MoO_3)$
32	92,5	88,0	84,5	79,0
64	100,1	95,2	90,7	86,2
128	107,8	102,1	99,7	95,1
256	114,7	109,7	107,4	102,4
512	122,1	117,2	116,4	114,0
1024	131,3	128,2	133,1	138,0

Komplexbildung und gleiche Leitfähigkeit wurde beobachtet als $Na_4P_2O_6$- und $2Mo_3 2H_2O$-Lösung einerseits, $2Na_2MoO_4$- und $H_4P_2O_6$-Lösungen anderseits gemischt wurden.

Die Leitfähigkeit der Verbindung $Na_4P_2O_6 2WO_3$ erwies sich etwas geringer als die des entsprechenden Molybdänsalzes, der Verlauf derselben mit steigender Verdünnung war aber ähnlich. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Grossmann und Krämer (ZS. anorg. Ch., 41, 43) bei den Molybdänoxalaten bewirkt also mehr MoO_3 bei den hypophosphathaltigen Komplexen Erniedrigung der Leitfähigkeit, was auf eine Addition von mehr MoO_3-Molekülen schliessen lässt, die aber mit steigender Verdünnung, wie die Zunahme in der säurereicheren Lösung ergibt, wieder abgespalten werden. Überführungsbestimmungen des Salzes $Na_4P_2O_6\ 2MoO_3$ ergaben eine vollkommenere Bestätigung der Anschauungen über die Existenz eines komplexen Anions in wässeriger Lösung.

Die Leitfähigkeit einer wässerigen Unterphosphorsäurelösung ergab:

$v=10^{-3}\varphi$	32	64	128	256	512	1024
μ . . .	420,4	469,8	522,1	581,1	646,2	717,6

Es lässt sich aus diesen Messungen die Existenz des Anions $H_2P_2O_6''$ ableiten, während zwei Wasserstoffatome als Kationen abgespalten wurden. Bestätigt wird diese Anordnung durch das azidimetrische Verhalten der Säure. Bei der Neutralisation mit NaOH unter Verwendung von Methylorange als Indikator ergab sich, dass der Neutralisationspunkt, wie aus dem bei der elektrischen Leitfähigkeit auftretenden Minimum geschlossen werden konnte, scharf bei 2 Mol NaOH auf $1 H_4P_2O_6$ lag. Ist die Bildung des alkalisch reagierenden sogenannten neutralen Salzes $Na_4P_2O_6$ eingetreten, so steigt die spezifische Leitfähigkeit auf weiteren NaOH-Zusatz unverhältnismässig rasch. Die zwei auftretenden Minima in der Kurve, die elektrische Leitfähigkeit entsprechen also scharf den beiden erwähnten Salzen, deren Formel unbedingt zu verdoppeln ist.

Anm. Vgl. übrigens die soeben erschienene Arbeit von A. Rosenhein, Stadler und Jakobsohn (siehe Ref. No. 1544), welche zu dem genau entgegengesetzten Resultat führt. D. Ref.

(Roma, Istituto di Chimica generale dell'Università.)

H. Grossmann.

1537. Foerster, F. — „*Über die elektroanalytische* [illegible] *ng des Kupfers.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 3029—3035. 1[illegible]

Trotzdem die elektrolytische Kupferbestimmung eines der ältesten Probleme der Elektroanalyse ist, ist sie doch mit Schwierigkeiten verbunden, vor allem bietet der Zusatz von Salpetersäure, wegen Lösung von Kupfer durch dieselbe, Schwierigkeiten. Für die technische Anwendbarkeit ist auch möglichste Stromersparnis zu berücksichtigen. Die Versuche des Verfs. ergaben, dass man bei Anwendung einer Winklerschen Drahtnetzkathode unter Benutzung einer 75^{C} warmen schwefelsauren Lösung mit 2 Volt in ca. einer Stunde die quantitative elektrolytische Abscheidung von 0,15 g Kupfer in der einfachsten Weise durchführen kann. R. Kremann.

Photochemie einschl. Photographie.

1538. Ciamician, G. und **Silber,** P. — *„Azione chimiche della luce.“* (Chemische Einwirkungen des Lichtes.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 172—202, 1906.

Die Arbeit enthält zum grössten Teil eine genauere Wiedergabe der unter dem gleichen Titel veröffentlichten Arbeit der Verff. in Accad. dei Lincei Rend. (5), XIV, 375, 1906. Neu beschrieben sind einige Kondensationsreaktionen der Nitrobenzols mit Vanillin, wobei die Bildung von Vanillinsäure beobachtet wurde, Piperonal, Salizylaldehyd, Zimmtaldehyd und Furfurol, — welch letzteres sich etwas verschieden verhält, — die meist nur schlechtere Ausbeuten an fassbaren Reaktionsprodukten lieferten.

Ketone, wie die untersuchten Azeton und Azetophenon, reagierten nicht mit Nitrobenzol im Sonnenlicht.

(Bologna, Istituto di Chimica Generale dell' Univ.)

H. Grossmann.

1539. Regener, Erich. — *„Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper.“* Ann. d. Phys., (4), Bd. 20, p. 1033 bis 1046, 1906; auch Inaug.-Diss., 31 p., Berlin, 1905.

Kurzwelliges ultraviolettes Licht wirkt, wie Lenard nachgewiesen hat, auf Sauerstoff ozonisierend. Der Verf. findet, dass ultraviolettes Licht auch eine entgegengesetzt verlaufende Reaktion hervorrufen kann, indem es nämlich auf hochprozentiges Ozon desozonisierend, dasselbe in Sauerstoff zurückverwandelnd wirkt.

Als Lichtquelle benutzt Verf. eine Al-Funkenstrecke, zur Bestimmung der umgesetzten Gasmengen die bei der Reaktion $2\,O_3 = 3\,O_2$ auftretende Volumänderung, die mit einem Differentialmanometer gemessen wird. Das Reaktionsgefäss besteht aus Quarzglas, das für kurzwelliges Licht bis ca. 180 $\mu\mu$ durchlässig ist.

Bei einer Ozonisierung von ca. 3 % halten sich, wie Verf. findet, die beiden entgegengesetzt verlaufenden Wirkungen des ultravioletten Lichtes, die ozonisierende und die desozonisierende das Gleichgewicht. Der Gleichgewichtspunkt ist von der Temperatur abhängig.

Durch Absorptionsversuche wird ferner nachgewiesen, dass die ozonisierende und die desozonisierende Wirkung verschiedenen Wellenlängen angehören. Die desozonisierende Wirkung wird durch Licht von ungefähr 257 $\mu\mu$, wo das Ozon absorbiert, hervorgerufen, während die ozonisierende durch viel kurzwelligeres Licht unterhalb 200 $\mu\mu$ verursacht ist.

In dem zweiten Teile der Arbeit wird die Wirkung des ultravioletten Lichts auf noch andere Gase nachgewiesen, wobei wieder die in einem Differentialapparate gemessene Volumänderung die Reaktion anzeigt.

Ammoniak zersetzt sich unter Volumvermehrung in seine Bestandteile, Stickoxyd unter Volumverminderung, Stickoxydul mit Volumvermehrung unter Bildung von Stickstoffdioxyd. Die gleichen Reaktionen finden auch unter Einwirkung der stillen elektrischen Entladung statt, und es ist wahrscheinlich, dass zwischen dieser und dem ultravioletten Lichte ein ursächlicher Zusammenhang besteht. Autoreferat.

1540. Huggins, Sir W. and Lady. — „*The Spectrum of the Spontaneous Luminous Radiation of Radium. Part IV. Extension of the Glow.*" Roy. Soc. Proc., vol. 77, p. 130, 1906.

Photographs of the spectrum of the glow were taken, and it was found that all the nitrogen bands project beyond the radium salt.

When the salt was enclosed in a narrow thin glass tube, the nitrogen bands, though strong within the tube, do not show at all outside the tube. Consequently the luminosity of nitrogen near radium bromide, is not due to the β-rays.

Two explanations are suggested.

1. The cause of the luminosity is the α-rays.
2. The molecules of nitrogen which encounter radium molecules undergoing active change, are broken up into ions, and projected outwards. H. E. Watson.

1541. Rodríguez Mourelo, José. — „*Investigaciones acerca de la fosforescencia del sulfuro de bario.*" (Untersuchungen über die Phosphoreszenz des Baryumsulfids.) An. de la Soc. esp. de fís. y quím., Bd. II, p. 335 bis 350 und 374—401.

Allgemeines.

Als Material für die in den vorliegenden Abhandlungen besprochenen Untersuchungen dienten dem Verf. 50 Proben von phosphoreszierendem Baryumsulfid, die sich, hergestellt nach den früher angegebenen Verfahren (vgl. phys.-chem. Centrbl., Bd. I, Ref. No. 715, 716 und auch 1293), bei sorgsamer Aufbewahrung z. T. bereits seit 8 Jahren ohne die geringste Veränderung oder Abnahme der Phosphoreszenz gehalten haben. Die Erdalkalisulfide, welche bekanntlich, wenn sie phosphoreszieren sollen, gewisse „Verunreinigungen" als „aktivierende" Substanz enthalten müssen, müssen nach Angabe des Verf. homogene Gebilde, also (feste) Lösungen sein, und zwar liegen nach Ansicht des Verf. in diesen festen Lösungen besondere chemische Gleichgewichte vor, welche, durch Belichtung gestört, weniger beständige Formen annehmen, die ihrerseits nach Aufhören der Belichtung unter Phosphoreszenzerscheinungen wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgehen. Vermutlich handelt es sich dabei um umkehrbare chemische Reaktionen zwischen der aktivierenden Substanz und dem Sulfid, jedoch will der Verf. diese Vermutung darum nicht als allgemeingültig hinstellen, weil, besonders bei den phosphoreszierenden Kalziumsulfiden, derartige chemische Wirkungen auch bei höherer Temperatur nicht nachgewiesen werden konnten.

Über das mit Hilfe von Wismutsubnitrat als aktivierender Substanz hergestellte phosphoreszierende Baryumsulfid.

Während das Wismutsubnitrat bei der Herstellung der phophoreszierenden Sulfide des Kalziums und Strontiums ausgezeichnete Dienste leistet, versagt es beim Baryum häufig. Der Grund für diese [illegible] Erscheinung liegt in erster Linie darin, dass für die Ge[illegible]

phoreszierenden Baryumsulfids ganz allgemein höhere Temperatur als für die beiden anderen Sulfide erforderlich ist und bei dieser Temperatur das Wismut sulfuriert wird und damit die Fähigkeit, als aktivierende Substanz zu fungieren, verliert. Äusserlich macht sich dies dadurch bemerkbar, dass das Sulfid dunkel wird; nur hellgefärbtes Sulfid wird durch das Licht zur Phosphoreszenz erregt, ein Satz, der nicht nur für Wismut, sondern auch für andere Metalle, deren Oxyde oder Sulfide dunkele Farbe haben, z. B. Mangan oder Uran, gilt; darum verringert auch ein geringer Eisengehalt des Ausgangsmaterials die Bildung eines phosphoreszenzfähigen Sulfids.

Geht man von einer vollkommen trockenen Mischung von 100 g gefällten, reinen, absolut eisenfreien Baryumkarbonats mit 30 g sorgsam gewaschenen Schwefels, 2 g wasserfreier, ebenfalls reiner Soda und 0,5 g geschmolzenen Chlornatriums aus (vgl. An. de la Soc. esp. de fis. y quim., Bd. I, p. 80, 1903), so tritt das erste Anzeichen von Phosphoreszenz auf, wenn man diese Mischung mit 5 mg Wismutsubnitrats versetzt und drei Stunden lang auf helle Rotglut erhitzt; ein geringerer Wismutgehalt genügt für die Gewinnung phosphoreszierenden Sulfids auch dann nicht, wenn länger oder höher erhitzt wird. Erhöhung des Bi-Zusatzes erhöht auch die Phosphoreszenzfähigkeit; ein mit 50 mg Wismutnitrat hergestelltes Sulfid ist dunkel gefärbt und phosphoresziert nicht. Liegt der Wismutgehalt zwischen diesen Grenzwerten, so hat, wenn das Sulfid wegen zu geringer Wismutmenge nur schwach phosphoresziert, Erhöhung der Temperatur oder längeres Erhitzen zunächst einen günstigen, weitere Erhöhung oder noch längere Erhitzungsdauer wieder einen ungünstigen Einfluss auf die Phosphoreszenz des Produktes. Anwendung höherer Temperatur und längeres Erhitzen sind — natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen — gleichwertig; vier Stunden helle Rotglut entsprechen etwa drei Stunden Weissglut.

Erhitzt man ein helles, von Wismutsubnitrat aktiviertes, stark phosphoreszierendes Baryumsulfid zwei Stunden lang in einer inerten (Stickstoff- oder Kohlendioxyd-)Atmosphäre auf dunkle Rotglut, so bleibt es unverändert; erhitzt man es aber statt dessen auch nur eine halbe Stunde lang auf dieselbe Temperatur in einer Atmosphäre von Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff, so wird es infolge von Sulfurierung des Wismuts dunkel und verliert die Eigenschaft der Phosphoreszenz.

Bemerkenswert ist ferner, dass, wie aus einem Parallelversuch des Verfs. hervorgeht, die Sulfurierung des Wismuts im Baryumsulfid bedeutend leichter verläuft als im Schwefelkalzium.

Das Verhalten der nach den verschiedenen Methoden hergestellten, mehr oder minder hellgefärbten Baryumsulfide, die Intensität und die Farbe ihrer Phosphoreszenz als Funktion der Belichtungsdauer

hat der Verf. in acht umfangreichen Tabellen wiedergegeben, auf die an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann. Erwähnt sei hier nur, dass er die am stärksten phosphoreszierenden Sulfide erhielt, als er als aktivierende Substanzen 3 mg As_2O_3, 3 mg SiO_2, 1 mg Wismutsubnitrat, 1 mg $MnCO_3$ oder 1 mg gelben Uranoxyds auf je 100 g $BaCO_3$ verwendete und vier Stunden lang auf lebhafte Rotglut erhitzte. Die so erhaltenen Produkte waren weisslichgrau oder -gelb, hatten körnige Struktur, fühlten sich rauh an und waren ziemlich hart; auch bei nur ganz kurzer Belichtung (fünfzehn Sekunden) phosphoreszierten sie stundenlang mit gelber Farbe.

Remanente Ladung.

Wird ein nicht allzu lichtempfindliches BaS öfter belichtet, so nimmt seine Lichtempfindlichkeit zu bis zu einem gewissen Maximum; lässt man es dann einige Monate lang im Dunkeln, so wird es wieder träge. Diese Erscheinung beruht z. T. auf fortschreitender Oxydation des Sulfids und z. T. auf der Remanenz der durch das Licht bewirkten Erregung.

Bewahrt man phosphoreszierendes Baryumsulfid in einem sorgfältig verschlossenen, mit trockener Luft gefüllten Gefässe auf, so oxydiert es sich z. T. — schneller verläuft die Oxydation bei erhöhter Temperatur oder wenn die Luft feucht ist —, und das gebildete $BaSO_4$ wirkt, so lange es nur in geringer Menge vorhanden ist, als aktivierende Substanz, indem es die Phosphoreszenzfähigkeit erhöht; wird die Menge des Sulfats grösser, so sinkt die Erregbarkeit des Sulfids wieder und verschwindet schliesslich ganz. Befindet sich das Sulfid in einer inerten Stickstoffatmosphäre, wo Oxydation ausgeschlossen ist, so nimmt seine Phosphoreszenzfähigkeit bei öfterem Belichten ebenfalls zu, und dasselbe geschieht, wenn es statt in der N_2-Atmosphäre im Vakuum (1 mm Druck) aufgehoben wird. Erhitzt man es schliesslich im Vakuum auf eine Temperatur, die etwa 30° unterhalb des Beginns der Rotglut liegt, und belichtet es vor dem vollständigen Erkalten, so beobachtet man ebenfalls eine beträchtliche Zunahme der Lichtempfindlichkeit, und auch nach dem vollständigen Erkalten ist es erregbarer als vor dem Erhitzen.

Die durch die blosse Wirkung der Belichtung oder des Erhitzens bewirkte Vermehrung der Empfindlichkeit nimmt im Gegensatz zu der durch die Oxydation verursachten mit der Zeit ab, wenn das Sulfid im Dunkeln bleibt. Diese Beobachtungen erklärt der Verf. auf Grund der weiter oben angegebenen chemischen Theorie der Phosphoreszenz folgendermassen: Durch die Belichtung wird das chemische Gleichgewicht in der festen Lösung der aktivierenden Substanz in dem Sulfid gestört; die Geschwindigkeit, mit der sich nach der Belichtung der ursprüngliche Zustand wiederherstellt, ist anfänglich gross, nimmt aber immer mehr ab, je grösser die Annäherung an das ursprüngliche Gleichgewicht wird; bei der folgenden Belichtung ist der ursprüngliche Zustand noch nicht erreicht, und die Wirkung des Lichtes ist darum in diesem Falle grösser als vorher, d. h. das Sulfid ist leichter erregbar. Es wird also nicht die gesamte, von dem Sulfid absorbierte Energie wieder in Form von Phosphoreszenzlicht ausgegeben, sondern ein Teil bleibt zurück; diesen Teil bezeichnet der Verf. als remanente Ladung (carga residual). Das Vorhandensein der carga residual lässt sich experimentell dadurch nachweisen, dass man ein belichtetes Sulfid nach vollständigem Aufhören der Phosphoreszenz schüttelt; es beginnt dann nämlich wieder, je nach der Dauer und Stärke der vorhergehenden Belichtung, mehr oder minder stark zu phosphoreszieren, während ein vorher nicht exponiertes Sulfid dies nicht tut.

Selbsterregung oder Autexzitation.

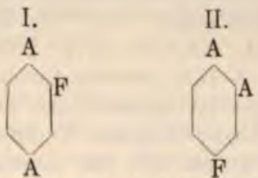
Unter Selbsterregung (autoexcitación) versteht der Verf. die Erscheinung, dass, wenn nur ein Teil der phosphoreszenzfähigen Masse belichtet wird, nicht nur dieser Teil allein phosphoresziert, sondern, dass die Phosphoreszenz schichtenweise die ganze Masse durchdringt. Das allmähliche Fortschreiten der Phosphoreszenz durch die Masse kann man nur bei weniger lichtempfindlichen Sulfiden beobachten, da das Phänomen bei den stark phosphoreszierenden zu schnell vor sich geht. Durch die remanente Ladung ist die Autexzitation nicht bedingt, da diese auch dann beobachtet wird, wenn das Sulfid zum ersten Male belichtet ist.

Die Farbe des Phophoreszenzlichtes ist nach Angabe des Verfs. für die verschiedenen phosphoreszierenden Sulfide ganz charakteristisch; BaS phosphoresziert stets gelb, SrS stets grün und CaS stets violett; nur das Licht des ZnS hat zwei Farben, es ist bald grün, bald goldgelb, goldgelb vermutlich dann, wenn das Ausgangsmaterial arsenhaltig war; die Schwankungen in den Farben erstrecken sich allein auf Intensität und Nuancen. So wechselt die Farbe beim BaS je nach dem Herstellungsverfahren und je nach der Dauer und Stärke der Belichtung zwischen weissgelb und goldgelb, jedoch erwähnt der Verf. auch schwach grünlichgelbe und schwach rötlichgelbe Töne. Hervorragenden Einfluss auf die Nuance übt der Gehalt des BaS an Sulfat aus; wächst die Menge von $BaSO_4$ allmählich, so geht das Phosphoreszenzlicht von weisslichgelb über goldgelb wieder in weisslichgelb zurück; darum phosphoreszieren die der Oxydation verhältnismässig am besten widerstehenden Sulfide — dargestellt aus $BaCO_3 + S$, $BaO + H_2S$, $BaSO_4 + C$, $BaSO_3$ oder BaS_2O_3 — weisslichgelb. Steigert man allmählich Dauer und Intensität der Belichtung, so vertieft sich auch die Farbe immer mehr zum Goldgelb hin. Beachtenswert ist, dass dieselbe Sulfidprobe bisweilen an verschiedenen Stellen verschieden phosphoresziert. Werner Mecklenburg.

1542. Kauffmann, H. und **Frank,** W. — „*Der Verteilungssatz der Auxochrome.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 2722—2726, 1906.

Die Verff. weisen darauf hin, dass die öfter ausgesprochene Meinung, dass die Auxochrome in o-Stellung zum Chromophor ihre stärkste Wirkung entfalten, und dass in m- und p-Stellung ihr Einfluss ein geringerer ist, mit ihren Versuchsergebnissen nicht in Einklang zu bringen ist. Sie finden, dass für das Zustandekommen der Farbe die Stellung der Auxochrome untereinander wichtiger ist, als ihre Stellung in bezug auf das Chromophor.

Die Auxochrome unterstützen sich in p-Stellung. In o-Stellung ist dies in geringerem Masse der Fall, während in m-Stellung eine Verstärkung nicht wahrzunehmen ist. Es ist bemerkenswert, dass hier dieselben begünstigenden und hindernden Einflüsse zutage treten, wie bei der Fluoreszenz. Der Verteilungssatz für Auxochrome, wie er für fluoreszierende Benzolderivate abgeleitet wurde, spricht aus, dass nur bei folgenden Verteilungen der Auxochrome A und des fluorogenen Chromophors F Fluoreszenz auftritt:



und zwar bei Formel I häufiger als bei Formel II.

Genau dieselbe Gesetzmässigkeit zeigt sich bei der Farbe.

R. Kremann.

Chemie.

1543. Cooke, W. T. — „*Experiments on the Chemical Behaviour of Argon and Helium.*“ Roy. Soc. Proc., vol. 77, p. 148, 1906.

The author endeavoured to find signs of combination between argon and helium, and zinc, cadmium, mercury, sulphur, selenium, and arsenic at high temperatures.

A known weight of the substance was volatilized in a silica tube containing, on the one hand nitrogen or hydrogen, and on the other, argon or helium. The temperature to which the tube was heated was measured, and also the change in pressure. The volume of the whole apparatus was known, and from these data, the density of the substance could be calculated. The apparatus was found to give only relative densities, but this was sufficient. The temperature to which the tube was heated was between 1200° and 1300° C.

It was assumed, that high values for the densities would give evidence of chemical combination. The density of zinc in nitrogen was taken as the standard. In argon the density was twelve per cent higher. Cadmium and argon show no tendency to combine, but in helium, the density is 12,4 per cent. higher than in hydrogen. Mercury behaves irregularly, but there is a slight tendency to combine with both gases. Arsenic and sulphur do not combine at all, but selenium has a slight tendency to do so. H. E. Watson.

1544. Rosenheim, A., **Stadler,** W. und **Jacobsohn,** F. — *„Über die Molekulargrösse der Unterphosphorsäure.“* Chem. Ber., Bd. **39**, p. 2837 bis 2844, 1906.

Von früheren Forschern wurde der Unterphosphorsäure H_3PO_3 das doppelte Molekulargewicht zugeschrieben.

Sie wäre demnach als Kondensationsprodukt der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure aufzufassen:

$$H_3PO_3 + H_3PO_4 = H_4P_2O_6 + H_2O.$$

Da die Erstarrungskurve wechselnder Gemenge von H_3PO_3 und H_3PO_4, die längere Zeit auf 60° erhitzt worden waren und durch die, behufs Entfernung entstandenen Wassers, Kohlensäure geblasen wurde, normalen Verlauf zeigte und nicht auf Existenz irgend einer Verbindung hinwies, erscheint den Verff. obige Auffassung für unwahrscheinlich.

Ausserdem ergaben Molekulargewichtsbestimmungen an Estern der Unterphosphorsäure einfaches Molekulargewicht dieser Verbindungen.

Es ist demnach anzunehmen, dass der Unterphosphorsäure selbst einfaches Molekulargewicht zuzuschreiben ist. R. Kremann.

1545. Baschieri, E. — *„Alcune osservazioni sulla proprietà del ferrato baritico.“* (Einige Beobachtungen über die Eigenschaften des Baryumferrats.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 282—286, 1906.

Baryumferrat $BaFeO_4 + H_2O$ wurde durch doppelte Umsetzung aus Kaliumferrat dargestellt und ist stabiler als das Kaliumsalz. Verdünnte H_2SO_4 zersetzt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei höherer. In Essigsäure löst es sich im Gegensatz zu den Angaben von Moeser (J. f. prakt. Chem. [2] 56, p. 425—437, 1897) unzersetzt mit roter Farbe. Konzentrierte HCl zersetzt sofort unter schwacher Chlorentwickelung, verdünnte in der Kälte nur langsam; die Lösung ist zuerst rot und verfärbt sich langsam.

Vielleicht entsteht hier ein Chloroferrat nach der Reaktionsgleichung:

$$BaFeO_4 + 6\,HCl = BaFeCl_6 + 3\,H_2O + O.$$

Diese Anschauung wird durch das Auftreten einer Rotfärbung bei Anwendung von schwacher HNO_3 und die Bildung von Ozon etwas unterstützt. Auch mit organischen Säuren wie Oxal-, Ameisen-, Thioacet-, Propion-, Zitronen-, Salizyl-, Weinsäuren etc. tritt Lösung und Rotfärbung ein. CO_2

zerlegt das Salz langsam ohne Farbenerscheinungen, HCN bildet Baryumferro- und -ferrizyanid.

Der Verf. glaubt die Rotfärbung in der sauren Lösung auf die Bildung des wenig stabilen Anions FeO_4'' zurückführen zu können.

Hierfür spricht das identische Absorptionsspektrum derartiger Lösungen mit denen der Alkaliferrate. Demnach würde auch die Rotfärbung in salzsaurer Lösung nicht einem Chloroferrat, sondern dem roten Anion der Eisensäure zuzuschreiben sein.

Istituto di Chimica Generale della R. Universita di Pisa.

H. Grossmann.

1546. Pellini, G. — „*Contributo allo studio dell' isomorfismo fra il tellurio ed il selenio.*" Nota I, II u. III (Pellini u. G. Vio). (Beitrag zur Kenntnis des Isomorphismus zwischen Tellur und Selen. Mitteilung I, II u. III [letztere in Gemeinschaft mit G. Vio].) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 455—464, 465—469, 469—477, 1906.

Vgl. Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, I, p. 629—637, 711—714; II, 46—53; Phys.-chem. Centralbl. III, No. 1306—1308, 1906.

(Padova, Istituto di Chimica generale della R. Univ.)

H. Grossmann.

1547. Duboin, A. — „*Sur l'isomorphisme de l'iodure mercurique avec les iodures de zinc et de cadmium.*" C. R., t. 143, p. 40—41, 1906.

L'iodure de mercure est susceptible de cristalliser en toutes proportions avec les iodures de zinc ou de cadmium; ce fait constitue un nouveau cas d'isomorphisme.

C. Marie.

1548. D'Ans, J. — „*Über Ammoniumsyngenit.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 3326 bis 3328, 1906.

Ammoniumsyngenit besitzt die Formel

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O,$$

im Gegensatz zu Bell und Taber (The Journal of phys. chem., 10, p. 119 bis 122, 1906), die diesem Doppelsalz eine Formel mit $2H_2O$ erteilen.

Die Grenzlösung Gips-Syngenit besitzt bei 25° die Zusammensetzung: 1000 g Lösung 2,663 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ und 0,0298 Mol. $CaSO_4$. Der Vergleich der Zusammensetzung dieser Grenzlösung mit der von Bell und Taber für 50° bestimmten, sowie mit den Löslichkeiten für $(NH_4)_2SO_4$ lassen einen Umwandlungspunkt für Ammoniumsyngenit in $CaSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ erst unter 0° erwarten.

Autoreferat.

1549. Hantzsch, A. — „*Über Pseudosäuren. Antwort auf Herrn Eulers Kritik.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 2703—2705, 1906.

Eine Replik in der bekannten Polemik zwischen Hantzsch und Euler.

R. Kremann.

1550. Ley, H. und **Hantzsch,** A. — „*Über den Zustand der Pseudosäuren in wässeriger Lösung.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 3149—3160, 1906.

Zur Charakteristik der Pseudosäuren hat man unter anderem neben zeitlichen Neutralisationsphänomenen „abnorme Hydrolyse" angesehen.

Kauffman hat schon gezeigt, dass abnorme Hydrolyse mit dem Gesetz der Massenwirkung nicht vereinbar sei. Die Verf. zeigen nun, dass in der Tat auch abnorme Hydrolyse bei der wichtigen Klasse von Pseudosäuren, den aliphatischen Nitrokörpern und deren Salzen tatsächlich nicht statt hat.

Wohl bleibt aber eine Abnormität zwischen Dissoziationskonstante der Säure und Hydrolyse der Alkalisalze für eine zweite Klasse von Pseudosäuren den Isonitrosoketonen bestehen, was zweifelsohne sich durch die amphotere Natur dieser Verbindungen erklären lassen dürfte.

R. Kremann.

1551. Giolitti, F. — „*Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico.*" (Über die Natur der Pseudolösungen von Ferrihydroxyd.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 157—167, 1906.

Im Anschluss an seine frühere Arbeit (Gazz. chim. ital., XXXV, II, 191, 1905) untersuchte der Verf. die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Pseudolösungen des kolloidalen Eisenhydroxyds. Es liegen in diesen Lösungen keine chemischen Verbindungen, wie sie z. B. Wyrouboff und Verneuil angenommen haben, vor, denn es gelingt die Darstellung solcher Lösung, wenn man vollkommen säurefreies Hydroxyd 25 bis 30 Stunden mit Wasser kocht. Die entstandene Pseudolösung treibt sich auf Zusatz von Säuren und lässt alles Eisen in Form eines in reinem Wasser löslichen Pulvers fallen. Es entstehen sogenannte Kerne (nuclei) von kolloidalem Hydrat bei höherer Temperatur demnach viel leichter. Damit ist die Theorie der kondensierten Oxyde von Wyrouboff und Verneuil erschüttert und die ältern Beobachtungen von Péan de St. Gilles aufs neue wieder bewiesen.

Je nachdem man zur Darstellung einer Pseudolösung vom Ferriazetat oder Hydroxyd ausgeht, verhalten sich die erhaltenen Pseudolösungen gegen Säuren verschieden. Es besteht eine Stabilitätsgrenze, unterhalb deren die Lösungen durch Säurezusatz nicht gefällt werden.

Das verschiedene physikalische Verhalten der nach den einzelnen Methoden erhaltenen Hydroxydpseudolösungen zeigt auch die neuerdings ausgeführte Bestimmung der Absorptionsspektren (vgl. die graphische Darstellung p. 167).

Die durch langes Kochen von Ferriazetat (Péan de St. Gilles) und durch andauerndes Behandeln von $Fe(OH)_3$ mit warmem Wasser erhaltenen Lösungen erwiesen sich als identisch. Die totale Absorption begann etwa bei $\lambda = 530$, während der Verlauf der Kurve bei der durch fünfmonatliche Hydrolyse von $FeCl_3$ erhaltenen Lösung einen ganz anderen Gang zeigt, die totale Absorption begann bei $\lambda = 495$. Auch chemische Unterschiede sind vorhanden. Die letzterwähnte Lösung reagiert sofort mit H_2S und Ferrozyankalium, während diese Fällungsmittel mit den nach den beiden ersten Methoden erhaltenen Lösungen nur nach sehr langer Zeit reagieren. Der Verf. beabsichtigt ferner, die Veränderung der Stabilitätsgrenzen der Pseudolösungen auf Zusatz von Säuren und ihre Beeinflussung durch verschiedene Elektrolyte zu studieren.

(Istituto Chimico della R. Univ. di Roma.) H. Grossmann.

1552. Giolitti, F. und **Battisti.** — „*Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico. Nota II.*" (Über die Natur der Pseudolösungen des Ferrihydroxyds. 2. Mitteilung.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 433—443, 1906.

Die Verff. untersuchten die „Stabilitätsgrenzen" von wässerigen Suspensionen von Ferrihydroxyd bei Zusatz von Elektrolyten. Es wurde das Verhalten von fünf nach verschiedenen Methoden untersuchten Lösungen gegen HNO_3 untersucht, nämlich gegen kolloidales Hydroxyd:

1. erhalten nach Péan de St. Gilles durch Kochen von basischem Azetat,

2. durch halbjähriges Auswaschen von mit NH_3 aus Ferrichlorid gefälltem Hydrat mit reinem Wasser,
3. aus gut ausgewaschenem Hydrat, das 20 Stunden lang mit heissem Wasser behandelt war,
4. durch ähnliche Behandlung wie nach 3, aber verbunden mit andauernder Behandlung mit reinem Wasser,
5. aus basischem Chlorid durch Dialyse nach Graham.

Die Stabilität dieser Pseudolösungen ist verschieden. Besonders leicht tritt Fällung ein auf Zusatz schon sehr kleiner Mengen Säure und anderer Elektrolyte, bei Lösung 4 lässt man jedoch eine derartige Lösung stehen, so ändert sie ihren Charakter und verhält sich dann den anderen Lösungen gegenüber ähnlich. Für Lösung 1 ergeben sich folgende Stabilitätsgrenzen der kolloidalen Lösungen:

Konzentration °/₀ Fe	Stabilitätsgrenze °/₀ HNO_3
0,1160	0,735
0,0814	0,703
0,0401	0,690
0,0206	0,675
0,0103	0,498

Die zuerst aus den Lösungen 1, 2, 3 und 5 durch HNO_3 ausgefällten festen Hydrosole wandeln sich nicht vollständig in Hydroxyd um, auch das aus 2 in trockenem Zustande erhaltene Sol verhält sich entsprechend. Die Arbeit enthält ferner eine Wiedergabe der Resultate von Sella über die magnetische Doppelbrechung derartiger Lösungen. Auch deren Resultate stützen die Ansichten der Verff., dass die Suspensionen, als welche die Pseudolösungen aufgefasst werden müssen, bald aus grösseren (2), bald aus kleineren (1 und 3), oder aus sehr kleinen Teilchen (5) bestehen.

(Roma, Istituto chemico della R. Univ.) H. Grossmann.

1553. Mönkemeyer, K. — *„Über die Bildung von Mischkristallen der Blei-, Silber-, Thallo- und Cuprohalogene aus Schmelzfluss."* Neues Jahrb. f. Min., Beilagebd. XXII, p. 1—47, 1906.

Der Verf. hat nach der thermischen Methode die Schmelzkurven der folgenden binären Gemische aufgenommen und hat dabei besonders sein Augenmerk auf das Auftreten von Mischkristallen gerichtet.

Die untersuchten Gemische sind folgende:

Blei-chlorid-bromid	Silber-chlorid-bromid
bromid-jodid	bromid-jodid
chlorid-jodid	chlorid-jodid
Thallo-chlorid-bromid	Cupro-chlorid-bromid
bromid-jodid	bromid-jodid
chlorid-jodid	chlorid-jodid

Zahlen müssen im Original nachgesehen werden. D'Ans.

1554. Mascarelli, L. — *„Sulle due forme del joduro mercurico."* (Über die beiden Formen des Quecksilberjodids.) Accad. dei Lincei Rend. [5] XV, II, p. 192—202, 1906.

Der Verf. untersuchte die Löslichkeit der beiden Formen des Quecksilberjodids HgJ_2 in den 4 Lösungsmitteln:

Nitrobenzol,
m-Nitrotoluol,
p-Nitrotoluol,
α-Nitronaphtalin.

Eine bestimmte Menge des Jodids wurde durch Erwärmen in den organischen Lösungsmitteln gelöst und die Temperatur beobachtet, bei welcher sich zuerst Kristalle ausschieden.

Ebenso wurde die Farbenänderung (der Übergang der gelben in die rote Form) beobachtet. Von 130 ° an aufwärts ist nur die gelbe Modifikation beständig, hier liegt der Umwandlungspunkt. Bei niedrigerer Temperatur dagegen tritt zuerst immer die gelbe Form auf, obwohl sie in diesem Gebiet nicht stabil ist, sie bietet daher nach Ostwald eines der auffallendsten Beispiele für die oft erwähnte Regel, dass die unbeständigen Formen zuerst erscheinen. Die ausführlichen Löslichkeitsmessungen sind in vier Tabellen und graphisch wiedergegeben.

Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

H. Grossmann.

1555. von Tiesenholt, W. — *„Über die Zusammensetzung des Chlorkalks."* Journ. f. prakt. Chem., [2], 73, p. 301—326, 1906.

Verf. fasst die Ergebnisse seiner Untersuchungen, die eine Fortsetzung seiner ersten Arbeit (Journ. f. prakt. Chem., [2], 65, p. 512, 1902) bilden und die Resultate der Arbeit von Winkler (ZS. f. anorg. Chem., 33, p. 161. 1903) u. Lunge und Schäppi (Dingl. Polytechn. Journ., 237, p. 63) zum Teil kritisch beleuchten, wie folgt zusammen:

Der Chlorkalk ist das Produkt einer umkehrbaren Reaktion zwischen Chlor und Kalk. Andere Metallhydroxyde geben keine Bleichverbindungen mit einem ebenso hohen Chlorgehalt infolge der abweichenden Eigenschaften der freien Basen und der Metallchloride.

Die umgekehrte Reaktion der Chlorentwickelung, aus bleibenden Verbindungen oder aus Gemischen von Hypochloriden und Chloriden findet nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit statt, in wässriger Lösung des Metallchlorids und der durch Hydrolyse entstehenden unterchlorigen Säure.

Die Wirkung der Kohlensäure bei der Chlorentwickelung aus Chlorkalk beruht auf dem Freiwerden der unterchlorigen Säure und dem Neutralisieren des sich dabei bildenden freien Kalziumhydroxydes.

Ganz dieselben Reaktionen geben Gemische von Kalziumhypochlorit und Kalziumchlorid.

Von den Metallchloriden ist zu diesen Reaktionen das Kalziumchlorid am meisten geeignet, infolge der besonderen Eigenschaften seiner Verbindungen mit Kristallwasser.

Der Chlorkalk enthält komplizierte Verbindungen von Kalziumhypochlorit und Kalziumchlorid. Das Vorhandensein der Verbindung Cl—Ca—OCl ist nicht bewiesen, aber wahrscheinlich.

Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Lithiumchlorid und Kalziumchlorid lässt sich durch die Bildung von unterchloriger Säure auf Kosten des Kristallwassers der Chloride, darauf folgende Bildung von freien Basen, unter Chlorentwickelung und deren Neutralisation durch unterchlorige Säure oder Chlor erklären. In Anwesenheit von Wasser findet die Reaktion nicht statt.

In Abwesenheit von überschüssiger Feuchtigkeit und im Gemisch mit Basen sind die Hypochloride ziemlich beständig.

In trocknem Zustande wird von Chlor oder Chlormonoxyd mit Quecksilberoxyd ziemlich beständiges Quecksilberhypochlorit gebildet.

Petersburg, Technolog. Institut, Chem. Laboratorium.

H. Grossmann.

1556. Werner, A. — „*Über Triaminchromisalze, ein Beitrag zur Chemie der Hydrate. V. Mitteilung in der Serie: ‚Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms‘.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 2656—2667, 1906.

Dem Verf. gelang es, Triaminchromisalze der Formel:

$$\left[Co\begin{matrix}(OH)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X_3$$

herzustellen, so dass nunmehr bis auf Pentaquomonaminchromsalze, alle Übergangstypen zwischen Metallammoniaken und Hydraten bekannt sind, wodurch die Analogie zwischen den beiden Verbindungsklassen vervollständigt wird. R. Kremann.

1557. Werner, A. und **Halban**, Iv. — „*Über Rhodanatochromammoniaksalze. VI. Mitteilung in der Serie: ‚Zur Kenntnis der Chromsalze.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 2668—2679, 1906.

Von den rhodanhaltigen Chromammoniaksalzen sind bisher nur die Tetrarhodanatodiaminchromiate beschrieben worden.

$$\left[Cr\cdot\begin{matrix}(SCN)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]R \quad (R = \text{einw. Metall}).$$

In der vorliegenden Abhandlung beschreiben die Verff. die Darstellung von Rhodanatopentamin und Dirhodanatotetramin, Chromisalzen, sowie von Trirhodanatotriamin. So ist auch hier bis auf die Verbindungen vom Monoammoniaktypus, die gesamte Übergangsreihe von den schon bekannten Hexaminchromsalzen zu den gleichfalls bekannten Hexarhodanatochromiaten gegeben. R. Kremann.

1558. Werner, A. — „*Über Trichlorotriaminkobalt und seine Hydrate.*“ Chem. Ber., Bd. 39, p. 2673—2679, 1906.

Den zwei bisher bekannten Triaminkobaltchloriden

$$Co(NH_3)_3Cl_3 + 1H_2O \text{ und}$$
$$Co(NH_3)_3Cl_3 + 2H_2O,$$

kommen im Sinne der Wernerschen Theorie zweifelsohne die Konstitutionsformeln:

$$\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\\NH_3\end{matrix}\!>\!Co\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH_2\end{matrix}\right]Cl$$

Dichloroaquotriaminkobaltchlorid

und

$$\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\\NH_3\end{matrix}\!>\!Co\!<\!\begin{matrix}Cl\\OH_2\\OH_2\end{matrix}\right]Cl_2$$

Chlorodiaquotriaminkobaltchlorid

zu. — Die Theorie würde noch die Existenz des wasserfreien Trichlorotriaminkobalts der Formel:

$$(NH_3)_3 \equiv Co \equiv (Cl_3)$$

und des Triaquotriaminkobaltichlorids der Formel:

$$\left[Co\begin{matrix}(OH_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl$$

fordern. In der Tat gelang es dem Verf. diese beiden Salze herzustellen und so eine lückenlose Reihe von Hydratformen derselben Grundverbindung nachzuweisen. R. Kremann.

1559. Kohlschütter, V. und **Brittlebank,** C. — *„Über Thioharnstoffcuprosalze.“* Lieb. Ann., 349, p. 232—268, 1906.

Die neue Untersuchung der Thioharnstoffcuprosalze hat zu einer teilweisen Beseitigung der zwischen Kohlschütter (Ber., 36, p. 1151, 1906) und Rosenheim (ZS. f. anorg. Chem., 34, p. 62, 1903 und Ch. Ber., 49, p. 1, 1906) herrschenden Differenzen über die Auffassung dieser Verbindungen geführt. Bei Annahme der Coordinationszahl 3 für das einwertige Kupfer und dem Ersatz einer Coordinationsstelle durch ein Mol Thioharnstoff SSN_2H_4(Thi) ergibt sich folgende Reihe:

$$\left[CuCl_3\right]^{--},\ \left[Cu{}^{Cl_2}_{Thi}\right]^{-},\ \left[Cu{}^{Cl}_{(Thi)_2}\right],\ \left[CuThi_3\right]^{+},\ \left[Cu{}^{H_2O}_{(Thi)_2}\right]^{+}$$

(vgl. auch Brittlebank, Diss., Strassburg, 1905.)

Die Trithioharnstoffsalze $[CuThi_3]X$ sind, wie durch Überführungsversuche nachgewiesen wurde, als Salze des einwertigen komplexen Kations $[CuThi_3]^+$ aufzufassen.

Die anormale Zunahme der Leitfähigkeit lässt sich bei stärkerer Verdünnung durch die Reaktion

$$[CuThi_3]Cl \rightleftarrows [CuThi_2Cl] + Thi$$

erklären, wobei durch Entstehung neuer Ionenarten die Leitfähigkeit wächst.

Sulfoharnstoff drängt die Dissoziation stark zurück,

$$\varDelta = \mu_{1024-32}$$

fällt von 32,8 auf 22,9. Auch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode deuten auf eine Spaltung des Komplexes hin.

Wahrscheinlich tritt Wasser in das Molekül ein.

$$\left[CuThi_3\right]^{+} + H_2O \rightleftarrows \left[Cu{}^{Thi_2}_{H_2O}\right]^{+} + Thi.$$

Die entstandenen Aquothioharnstoffsalze zeigen ebenfalls eine starke Zunahme der Leitfähigkeit. Ein Unterschied an den Trithioharnstoffsalzen zeigt sich bei der Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit und zwar um 5,2 Einheiten, wobei das Wasser an Stelle von Thioharnstoff einen beschleunigenden Einfluss hat.

Versucht man, aus dem Trithioharnstoffcuprochlorid oder -Nitrat mit Alkalisalzen Umsetzungsreaktionen zu erzielen, so fallen komplizierte „Assoziationsprodukte“ in kristallisierter Form aus. Auch Thioharnstoff selbst lagert sich noch weiter an $[CuThi_3]Cl$ an, wie aus der Bestimmung der Löslichkeit des Salzes neben Thioharnstoff hervorging; der chemische Charakter der in der Lösung vorhandenen nicht isolierbaren Verbindungen ist jedoch dem der Trithioharnstoffsalze sehr ähnlich, während die von Rathke untersuchten Mono-, Di- und Trithioharnstoffadditionsprodukte tiefgreifende Unterschiede zeigen.

Dithioharnstoffchlorid

$$\left[Cu{}^{Thi_2}_{Cl}\right]$$

ist ein Nichtelektrolyt und setzt sich mit anderen Salzen n i c h t um. Monothioharnstoffchlorid $Cu{}^{Thi}_{Cl}$ zeigt bemerkenswerte Übereinstimmuug mit CuCl, die salzsaure Lösung absorbiert CO. Die Frage der chemischen Konstitution ist hier noch nicht definitiv gelöst.

Im Schusswort machen die Verff. darauf aufmerksam, dass die Koordinationstheorie, der sich sehr viele der hier studierten Verbindungen einfügen, nicht alle existenzfähigen Verbindungen umfasst, wenn man nicht zu gekünstelten Schematisierungen kommen will.

Die erhaltenen hochmolekularen Assoziationsprodukte beweisen, dass ausserordentlich komplizierte Verhältnisse in Lösungen unter scheinbar einfachen Bedingungen existieren können. Man darf daher aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften nur mit Vorsicht Schlüsse auf die Konstitution ziehen.

Chem. Institut der Universität Strassburg. H. Grossmann.

1560. Hantzsch, A. — „*Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 3072—3080, 1906.

Der Verf. wendet sich in zahlreichen Punkten gegen die Ausführungen von Kauffmann (Chem. Ber., 39, 1959, 1906). Kurz zusammengefasst gilt nach Verf. folgendes:

„Obgleich die Chromophor- und Auxochromtheorie auch jetzt noch unentbehrlich ist, namentlich überall da, wo die Farbenintensität" chromophorer Moleküle durch „auxochrome" gewissermassen kontinuierlich gesteigert wird, so mag die Umlagerungstheorie nicht nur in manchen Fällen zutreffend sein, wie Herr Kauffmann meint, sondern sie ist für alle die zahlreichen Stoffe sicher zutreffend, deren Körperfarbe sich bei gewissen einfachen chemischen Veränderungen (z. B. durch Salzbildung) verändert. Die Körperfarbe erscheint oder verschwindet alsdann plötzlich, genau entsprechend den plötzlich eintretenden chemischen Veränderungen; sie verändert sich, wenn sie im Gefolge der intramolekularen Umlagerungen erscheint (im Gegensatz zu ihrer kontinuierlichen Steigerung durch Auxochrome), diskontinuierlich.

Der Verf. meint, dass die Auxochromtheorie allmählich von der chemischen Theorie absorbiert werden dürfte. R. Kremann.

1561. Hantzsch, A. — „*Über Beziehungen von Körperfarbe und Konstitution von Säuren, Salzen und Estern.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 3080 bis 3102, 1906.

Die bei Nitrophenolen vom Verf. beobachtete Erscheinung, dass die freien Wasserstoffverbindungen häufig farblos oder schwach farbig, die Alkalisalze intensiv farbig, die Azyl- und Alkylverbindungen farblos sind, findet sich bei zahlreichen andern Körpern.

Meist sind solche Körper als Pseudosäuren erkannt worden, doch steht oft noch der direkte Beweis aus.

Der Verf. führte nun eingehend aus, dass dort, wo Wasserstoffverbindungen, Alkyl- und Azylverbindungen, feste Salze (mit farblosen Metallatomen und Ionen sämtlich farblos oder wenigstens gleich farbig sind, der Säurerest konstitutiv unverändert bleibt. Da dies bei nicht isomerisierbaren Säuren der Fall ist, muss überall dort wo Änderung der Körperfarbe bei Salz- oder Ätherbildung auftritt, konstitutive Änderung des Säurerestes angenommen werden.

Sind Wasserstoff- und Alkylverbindungen farblos, Ionen und Salze mit farblosen Metallatomen farbig, so bedeutet dies, dass derartige Wasserstoffverbindungen Pseudosäuren sind oder dass die „Halochromie" hier sicher auf Umlagerung zurückzuführen ist.

Sind schliesslich die Wasserstoffverbindungen (meist schwach) farbig, die Alkylverbindungen farblos, Salze und Ionen von derselben, aber intensiveren, Farbe als die Wasserstoffverbindung, dann entspricht die farblose Alkylverbindung dem Typus der Pseudosäure und die farbigen Salze dem der echten Säure. Die schwach farbigen Wasserstoffverbindungen sind feste Lösungen von farbiger echter Säure in farbloser Pseudosäure.

Diese Darlegungen können zur Diagnose von Pseudosäuren verwertet werden.

Man kann eben jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (= mit farblosen Metallatomen) auf intramolekulare Umwandlung zurückführen.

Der Verf. behandelt zum Schluss drei Gruppen von Körpern, an denen oben dargelegte Anschauungen konsequent zu bestätigen sind und zwar die Isomerisation von:

1. Phenolaldehyden,
2. Phenolketonen,
3. Phenoldikarbonsäuren: R. Kremann.

1562. Tiffeneau. — *„Sur les migrations phényliques chez les halohydrines et chez les α glycols."* C. R., t. 142, p. 1537—1539, 1906.

Ce travail se rattache aux recherches du même auteur sur les migrations phényliques qui accompagnent la transformation des halohydrines (C. R., t. 134, p. 1505, t. 137, p. 989) en aldéhydes ou cétones.

C. Marie.

1563. Blaise, E. E. et **Houillon.** — *„Recherches sur les relations entre groupements fonctionnels en positions éloignées. Imines cycliques."* C. R., t. 142, p. 1541—1543, 1906.

Nous ne donnons le titre de ce travail qui comme le précédent appartient à la chimie pure que pour les observations qu'il contient sur l'équilibre interne dans les molécules organiques. C. Marie.

1564. Blaise, E. E. et **Houillon,** L. — *„Recherches sur les relations entre groupements fonctionnels en position éloignée. Décaméthylèneimine."* C. R., t. 143, p. 361—363, 1906.

Les faits observés (action de la chaleur sur le chlorhydrate de décaméthylène-diamine comparé à la même action sur le chlorhydrate de l'actométhylène-diamine) amènent les auteurs à cette conclusion d'ordre général que les réactions entre groupements fonctionnels dans une même molécule ne sont pas une fonction périodique de la position de ces groupements.

C. Marie.

1565. Padoa, M. — *„Sui prodotti d'idrogenazione del pirrolo a mezzo del nickel ridotto."* (Über die Hydrierungsprodukte des Pyrrols, welche bei der Einwirkung von reduziertem Nickel entstehen.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 317—321, 1906.

Vgl. Accad. dei Lincei Rend. (5), XV, 219—223; Phys.-chem. Centralblatt III, No. 801, 1906. H. Grossmann.

1566. Marino, L. und **Fiorentino,** G. — *„Sull' azione idrolitica della Maltase del Malto."* (Über die hydrolytische Einwirkung der Maltase aus Malz.) Gazz. chim. ital., XXXVI, II, p. 395—427, 1906.

Die Ergebnisse der umfangreichen Arbeit sind kurz zusammengefasst die folgenden: „Die Maltase aus Malz vermag Maltase und solche künstlichen und natürlich vorkommenden Glukoside zu zersetzen, welche durch Emulsin gespalten werden. Da unter den künstlichen Glukosiden nur die β-Stereoisomeren der d-Glukose gespalten werden, so ist anzunehmen, dass die natürlichen spaltbaren Glukoside β-Stereoisomere der d-Glukose sind.

Ein einziges Enzym vermag darnach Spaltungen hervorzurufen, die man bisher meist der Wirkung von zwei und mehr Enzymen zugeschrieben hat. Die Wirkung der Maltose ist auch durchaus verschieden von der des

Emulsins, dagegen zeigen Maltase aus Malz und aus Bierhefe in gleicher Weise die Fähigkeit zur Bildung von synthetischer Isomaltose, so dass bei genügender Reinigung beider Enzyme Unterschiede nicht bestehen.

Benzaldehyd und Zyanwasserstoff beeinflussen die Aktivität des Emulsins nicht.

Bei der Zerlegung des Amygdalins durch Maltase wird letztere inaktiv, während unter gleichen Umständen gebildetes Emulsin seine Aktivität bewahrt.

Die weiteren Studien der Verff. werden sich vor allem auf das unterschiedliche Verhalten der Maltase aus Malz und des Emulsins hinsichtlich ihrer hydrolytischen Wirksamkeit erstrecken.

Firenze, Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di studii superiori. H. Grossmann.

1567. Malfitano, G. — „*Les matières amylacées étudiées à l'aide de nos connaissances sur l'état colloïdal.*" C. R., t. 143, p. 400—403, 1906.

L'auteur attire l'attention sur l'importance de la matière minérale qui est toujours contenue dans ces matières amylacées. Ces matières minérales apportent les ions nécessaires pour permettre par leurs charges électriques aux granules de matière colloïdale auxquels ils sont associées de restes dispersés dans le liquide.

Les micelles continues dans les solutions d'amidon peuvent ainsi être représentées par une formule hypothétique $[PO_4(C_6H_{10}O_5)_n]\equiv$ dans laquelle les molécules inertes de maltosane sont groupées autour de l'ion $PO_4\equiv$ auquel des ions compensateurs font équilibre dans le liquide et dont la nature varie avec les électrolytes libres dans la solution.

Les lois établées pour les colloïdes minéraux (colloïde chloroferrique) paraissent d'ailleur également s'appliquer à ces substances et l'auteur se demande n'en définitive les différentes matières amylaciers ne seraient pas constituées par le même composé insoluble, le maltosane, associé à des électrolytes différents? C. Marie.

1568. Naumann, A. und **Rücker**, A. — „*Seitherige Verfahren zur Bestimmung der Hydrolyse.*" Journ. f. prakt. Chem., [2], 74, p. 209 bis 217, 1906.

Qualitative Reaktionen auf Hydrolyse sind der Geruch (NH_4-Salze in wässeriger Lösung, Zyanide etc.) und die Reaktion der Lösung eines Neutralsalzes. Quantitative Methoden sind Verfahren, welche die katalytische Wirkung der Ionen des Wassers benutzen (Esterverseifung, Inversionsverfahren, Diazoessigsaureäthylestermethode u. a), ferner die Methoden der elektrischen Leitfähigkeitsmessung und einige Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit (Verfahren von Gernez, der die Hydrolyse der Bikarbonate durch die Bestimmung der von einem indifferenten Gasstrom mitgerissenen CO_2 mass, das Destillationsverfahren, die Ableitung der Hydrolyse aus der Änderung des Molekularmagnetismus (Wiedemann), die Methode der Ausschüttelung eines der Produkte der Hydrolyse (Hantzsch und Sebald) und andere zu speziellen Zwecken angewandte Methoden).

Die Arbeit gibt eine gute Übersicht über das ganze Gebiet und enthält ausserordentlich viel Literaturnachweise. H. Grossmann.

1569. Naumann, A. und **Müller**, W. — „*Destillationsverfahren zur Bestimmung der Hydrolyse.*" Journ. f. prakt. Chem., [2], 74, p. 218 bis 221, 1906.

Es wurde die Hydrolyse einer Natriumphenolatlösung bestimmt, indem von einem konstant gehaltenem Volumen (500 cm³) je 100 resp. 25 cm³ abdestilliert wurden und der Gehalt an übergegangenem Phenol durch Titration mit Bromidbromatlösung ermittelt wurde. Zur Destillation diente der p. 220 abgebildete Apparat.

Das Verfahren ist auch auf andere Salze, z. B. Ammonverbindungen anwendbar (vgl. W. Müller, Dissertation, Giesen 1901).

H. Grossmann.

Varia.

1570. Henri, V. et **Girard.** — „*Recherches sur l'électricité animale.*" C. R., t. 142, p. 1563—1565, 1906.

Les expériences exécutées par les auteurs montrent que la production et l'intensité de ces phénomènes sont fonction de trois facteurs:

1. Concentration globale en électrolytes des liquides et tissus vivants étudiés.
2. Variation de concentration, apparition d'électrolytes nouveaux et dissymétrie de distribution des concentrations d'électrolytes dans le tissu étudié.
3. Variations de perméabilité des membranes pour les différents ions et formation des combinaisons d'absorption entre les colloïdes des tissus et les ions des électrolytes qui les baignent.

C. Marie.

1571. Smith, G. F. Herbert. — „*Eine verbesserte Form des Refraktometers.*" ZS. f. Kristallog., Bd. 42, p. 233—235, 1906. D'Ans.

1572. Plesch, Johann. — „*Über objektive Hämoglobinometrie.*" Biochem. ZS., Bd. I, p. 32—38, 1906.

Es wird die Änderung der Leitfähigkeit gemessen, welche eine belichtete Selenzelle erleidet, wenn die von einer konstanten Lichtquelle stammenden Lichtstrahlen die zu untersuchende Farblösung passieren. Es wird nur die Versuchsanordnung mitgeteilt; eine Mitteilung über die Genauigkeit und die Resultate der Methode soll folgen.

(Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochsch., Berlin.) H. Aron.

1573. Riesenfeld, E. H. und **Wohlens,** H. E. — „*Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse.*" Chem. Ber., Bd. 39, p. 2628—2631, 1906.

Die Verf. beschreiben einen Spektralbrenner, mit dem es gelingt, längere Zeit gefärbte Flammen zu erhalten, so dass zu hoffen ist, dass mit Hilfe des Brenners die Spektralanalyse allgemeinere Anwendung auch im Unterrichtslaboratorium finden dürfte. Das Prinzip des Brenners besteht darin, dass die zu untersuchende Flüssigkeit, die sich in einem im Innern eines Teklubrenners befindlichen 2 cm³ fassenden Glasschälchen befindet, elektrolytisch zerstäubt und so die Flamme kontinuierlich gefärbt wird. Nähere Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

R. Kremann.

1574. Marek, J. — „*Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd- bzw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse.*" Journ. f. prakt. Chem., [2], 74, p. 237—240, 1906.

Der Verf. repliziert auf die Bemerkungen von Dennstedt (Ref. No. 1146) und appelliert an das Urteil der Fachgenossen, ob seine oder Dennstedts Methode praktischer sei. H. Grossmann.

Sachregister.

(Zugleich Inhaltsverzeichnis.)

Physik.

*) Die Zahlen geben die Seiten an.

Stöchiometrie.

Chemische Mechanik.

Thermochemie.

Elektrochemie.

Photochemie einschl. Photographie.

Chemie.

Varia.

Bücherbesprechungen.

Autoren-Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

d. III No. 1 1. Januar 1906

Physikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete der Chemie und Physik

in Verbindung mit

Bancroft (Ithaca), **Brauner** (Prag), **Brühl** (Heidelberg), **Classen** (Aachen), **Cohen** (Utrecht), **Colson** (Paris), **Dieffenbach** (Darmstadt), **Goldschmidt** (Christiania), **Goodwin** (Boston), **Jahn** (Berlin), **Jones** (Baltimore), **Kahlenberg** (Madison), **Konovalov** (St. Petersburg), **Küster** (Charlottenburg), **van Laar** (Amsterdam), **Loomis** (Princeton), **Lorenz** (Zürich), **Magnanini** (Modena), **Menschutkin** (St. Petersburg), **Moissan** (Paris), **Nasini** (Padua), **Noyes** (Boston), **Sir W. Ramsay** (London), **Richards** (Cambridge), **Sakurai** (Tokio), **Schmidt** (Königsberg), **Spring** (Lüttich), **Staedel** (Darmstadt), **Tammann** (Göttingen), **van der Waals sen.** (Amsterdam), **Walden** (Riga), **Young** (Dublin), **Zelinsky** (Moskau)

und zahlreichen anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Privatdocent Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga
Generalreferent für Russland

M. G. Levi-Padua
Generalreferent für Italien

C. Marie-Paris
Generalreferent für Frankreich

J. Livingston R. Morgan-New-York
Generalreferent für Amerika

F. S. Spiers-London
Generalreferent für England

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
PLACE DE LA SORBONNE 3

LONDON W. C.
WILLIAMS & NORGATE
14 HENRIETTA STREET

Inhalt.

Alphabetisches Autorenregister.

Manuskripte und **alle Korrekturen** sind zu senden an den Herausgeber, **Privatdocent Dr. Max Rudolphi, Darmstadt,** Technische Hochschule.

Manuskripte wie Bücher aus den Ländern: **Russland, Italien, Frankreich, Amerika** und **England** sind an die Herren **Generalreferenten** für diese Länder zu senden. Die betreffenden Adressen sind:

Dr. M. **Centnerszwer**-Riga, Polytechnikum.
Dr. M. G. **Levi**-Padua, S. Nicolò 4,
Dr. C. **Marie**, Préparateur à la Faculté des Sciences, Paris, 98 rue du Cherche-Midi,
J. Livingston R. **Morgan,** Ph. D., Professor, New-York, Columbia University,
F. S. **Spiers**-London S.W., 82 Victoria St. (The Faraday Society).

Autoreferate in **russischer, italienischer** oder **spanischer** Sprache werden ins Deutsche übersetzt.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen etc. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin SW. 11
Dessauer Strasse 29

richten.

Bd. III No. 25 Registerheft 1906

Physikalisch-chemisches Centralblatt

Physico-chemical Review — Revue physico-chimique

Vollständiges internationales Referatenorgan
für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete
der Chemie und Physik

in Verbindung mit

Bancroft (Ithaca), **Brauner** (Prag), **Brühl** (Heidelberg), **Classen** (Aachen), **Cohen** (Utrecht), **Colson** (Paris), **Dieffenbach** (Darmstadt), **Goldschmidt** (Christiania), **Goodwin** (Boston), **Jones** (Baltimore), **Kahlenberg** (Madison), **Konovalov** (St. Petersburg), **Küster** (Charlottenburg), **van Laar** (Amsterdam), **Loomis** (Princeton), **Lorenz** (Zürich), **Magnanini** (Modena), **Menschutkin** (St. Petersburg), **Moissan** (Paris), **Nasini** (Pisa), **Noyes** (Boston), **Sir W. Ramsay** (London), **Richards** (Cambridge), **Sakurai** (Tokio), **Schmidt** (Königsberg), **Spring** (Lüttich), **Staedel** (Darmstadt), **Tammann** (Göttingen), **Van der Waals sen.** (Amsterdam), **Walden** (Riga), **Wegscheider** (Wien), **Young** (Dublin), **Zelinsky** (Moskau)

und zahlreichen anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Max Rudolphi-Darmstadt

M. Centnerszwer-Riga
Generalreferent für Russland

M. G. Levi-Pisa
Generalreferent für Italien

C. Marie-Paris
Generalreferent für Frankreich

J. Livingston R. Morgan-New-York
Generalreferent für Amerika

F. S. Spiers-London
Generalreferent für England

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
PLACE DE LA SORBONNE 3

LONDON W. C.
WILLIAMS & NORGATE
14 HENRIETTA STREET

Inhalt.

Manuskripte und **alle Korrekturen** sind zu senden an den Herausgeber, **Professor Dr. Max Rudolphi, Darmstadt,** Technische Hochschule.

Manuskripte wie Bücher aus den Ländern: **Russland, Italien, Frankreich, Amerika** und **England** sind an die Herren **Generalreferenten** für diese Länder zu senden. Die betreffenden Adressen sind:

Dr. M. **Centnerszwer**-Riga, Polytechnikum.

Dr. M. G. **Levi**-Istituto Chimico — R. Università di **Pisa**.

Dr. C. **Marie,** Préparateur à la Faculté des Sciences, Paris, 98 rue du Cherche Midi.

J. Livingston R. **Morgan,** Ph. D., Professor, New-York, Columbia University.

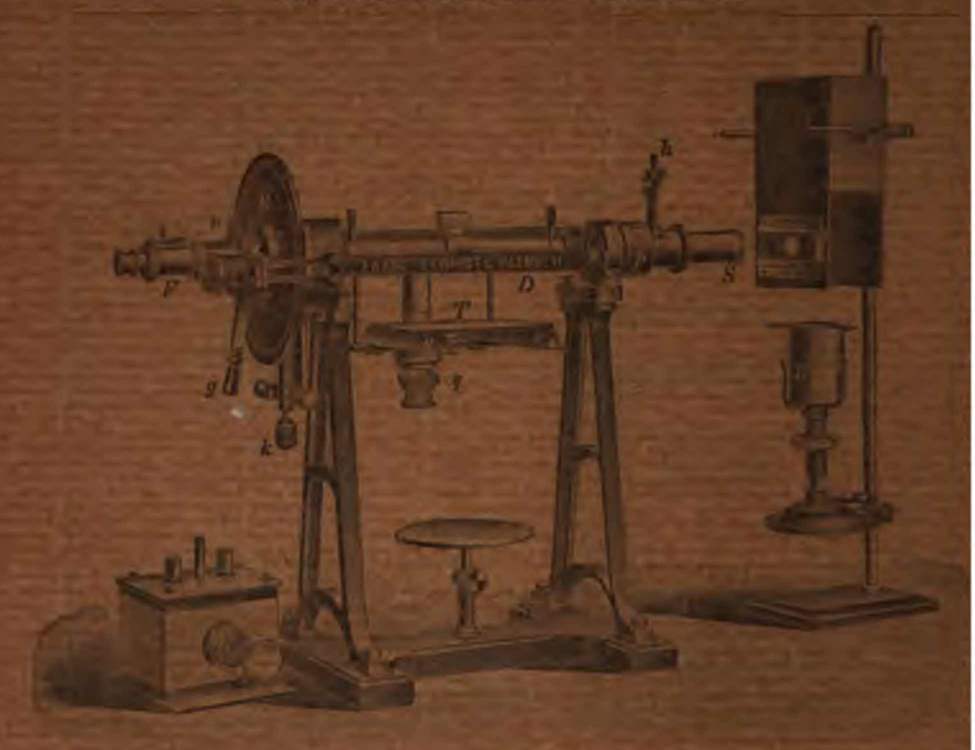
F. S. **Spiers**-London S.W., 82 Victoria St. (The Faraday Society).

Autoreferate in **russischer, italienischer** oder **spanischer** Sprache werden ins Deutsche übersetzt.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte, Zahlungen, Adressenänderungen etc. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin SW 11
Dessauer Strasse 29

richten.



Polarisationsapparat nach Landolt auf [illegible]



Spektroskop nach Kirchhoff-Bunsen mit Tauchkolorimeter



